

Untersuchungen über Reformierprozesse mit
n-Heptan als Ausgangssubstanz.

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe - Universität
in Frankfurt am Main

vorgelegt von
Hans-Günther Sternagel
aus Brieg

1963

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe - Universität
in Frankfurt am Main



Dekan : Prof. Dr. Th. Wieland

1. Gutachter : Doz. Dr. I. Halász

2. Gutachter : Prof. Dr. R. Klar

Tag der mündlichen Prüfung : 16.7.1963

Tag der Promotion : 29.7.1963

Inhaltsverzeichnis :

1	Übersicht über die verwendeten Symbole und Abkürzungen	Seite 5
2	Problemstellung und Literaturübersicht	7
2 1	Ziel der Arbeit	7
2 2	Allgemeine Literaturübersicht	7
2 2 1	Isomerisierung von n-Heptan zu i-Heptan	8
2 2 2	Dehydroaromatisierung von n-Heptan zu Toluol	12
2 2 3	Crackreaktionen	14
3	Analysenmethoden	16
3 1	Allgemeine Übersicht über in Frage kommende gaschromatographische Analysenmethoden	16
3 2	Verwendete Gaschromatographische Apparatur und deren Betriebsbedingungen	19
3 3	Bestimmung des Verhältnisses Kohlenwasserstoff zu Trägergas	23
4	Beschreibung der Reformierapparatur und deren Betriebsbedingungen	24
4 1	Reformierapparatur	24
4 2	Reaktionsbedingungen	24
4 2 1	Ausgangssubstanzen	26
4 2 2	Verdampfertemperatur und Gemischzusammensetzung	26
4 2 3	Katalysator	26
4 2 4	Aufenthaltszeit im Reaktionsrohr	28
5	Meßwerte	30
5 1	Tabellen mit der Zusammensetzung der erhaltenen Kohlenwasserstoffgemische	30
5 2	Graphische Darstellung der Meßwerte nach Re- aktionstypen geordnet	34
6	Auswertung der Meßergebnisse	39
6 1	Reaktionsschema	39
6 2	Reaktion I	39
6 3	Reaktion II	40
6 4	Reaktion III	41
6 5	Reaktion IV	42
6 6	Reaktion V	42

6 7	Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen und Konstanten	Seite 44
6 8	Arrheniussche Aktivierungsenergien der Reaktionen	46
6 9	Temperaturabhängigkeit der Reaktionen	48
7	Zusammenfassung	53
8	Verzeichnis der verwendeten Literatur	55
9	Lebenslauf	57

1 Übersicht über die verwendeten Symbole und Abkürzungen:

a	Einheit der Dehydrierungsreaktion
A	Ampere
Atm	Atmosphären
Atü	Atmosphären Überdruck
°C	Grad Celsius
°K	Grad Kelvin
C _{Index}	Verbindung mit i Kohlenstoffatomen
c	Crack
[Crack]	Konzentration der Crackprodukte
dhc	Dehydrocyclisierung
Ø	Durchmesser
E	Arrheniussche Aktivierungsenergie
E _{ads}	Adsorptionswärme
h	Stunde
HETP	Längenäquivalent eines theoretischen Bodens (heigh equivalent of a theoretical plate)
i	iso
"	inch
K	thermodynamische Gleichgewichtskonstante
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k'	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion
[]	Konzentration
KW	Kohlenwasserstoff
KZ	Aufenthaltszeit im Reaktionsrohr
LHSV	liquid hourly space velocity in Volumen KW pro Volumen Kontakt pro h
MSV	molare Raumgeschwindigkeit (molare space velocity) in Gramm Molen KW pro h pro Gramm Kontakt
[N]	Konzentration der Naphthene
P	Druck
Reaktion I	Dehydroaromatisierung von n-C ₇ zu Toluol
Reaktion II	Isomerisierung von n-C ₇ zu i-C ₇
Reaktion III	Crackreaktion von n-C ₇
Reaktion IV	Crackreaktion von i-C ₇
Reaktion V	Dehydroaromatisierung von i-C ₇ zu Toluol
SV	Raumgeschwindigkeit (space velocity)
T	Temperatur
t	Zeit

[Tol]	Konzentration Toluol
V	Volumen
X	Molenbruch
=	Olefinische Doppelbindung

2 Problemstellung und Literaturübersicht:

2 1 Ziel der Arbeit :

Die beim katalytischen Reformieren von n-Heptan ablaufenden Reaktionen sollen näher untersucht werden. Es sind dies die Isomerisierung, die Dehydrocyclisierung, die Aromatisierung und die Crackprozesse. Die Abhängigkeit der Einzelreaktionen voneinander, sowie die von Temperatur und Aufenthaltszeit am Kontakt sollen ermittelt werden. Es wird ein stark vereinfachtes Reaktionsschema aufgestellt und dessen Gültigkeit experimentell überprüft.

Erforderlich dazu sind der Bau einer geeigneten Apparatur und die Ausarbeitung eines ausreichend genauen Analysenverfahrens.

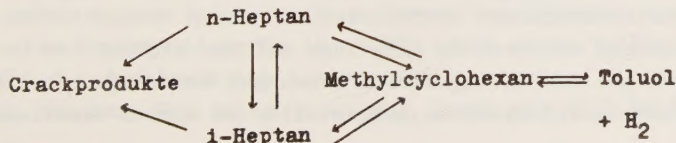
2 2 Allgemeines :

Betrachtet man die Veröffentlichungen über katalytische Reformierprozesse, kann man neben den Patenten folgende Gesichtspunkte zum Ordnen benutzen:

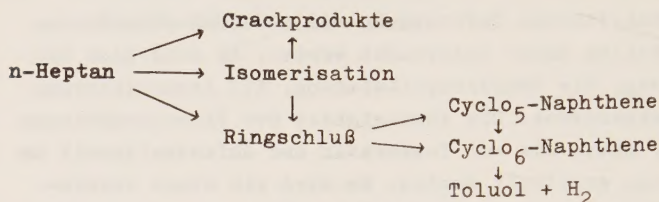
- I. Untersuchungen über die Wirksamkeit bestimmter Katalysatoren.
- II. Untersuchungen mit dem Ziel, Bedingungen zu finden, die beim Reformieren Produkte mit möglichst hohen Oktanzahlen ergeben.
- III. Untersuchungen über grundlegende Probleme, ohne direkte Anwendung auf industrielle Prozesse.

Arbeiten über den letzten Gesichtspunkt sind nur in geringem Umfang vorhanden. Im Folgenden soll zunächst ein kurzer Überblick gegeben werden über einige Veröffentlichungen, die sich mit katalytischem Reformieren befassen, soweit n-Heptan zu den Versuchen verwendet wurde.

Beim Reformieren von n-Heptan können nach Krane (Lit.1) folgende Reaktionen auftreten:



Hettinger und Mitarbeiter (Lit.2) verwenden ein etwas verändertes Schema:



2 2 1 Isomerisation von n-Heptan zu i-Heptan:

Dobres und Mitarbeiter (Lit.3) haben die Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren bei der Isomerisation von n-Heptan untersucht. Sie fanden, daß die Wirksamkeit zusammen mit der Dehydrierungsaktivität in der Reihenfolge wächst: $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{MoO}_3/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Pt}/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Greensfelder, Archibald und Fuller (Lit.4) haben ebenfalls festgestellt, daß Molybdänkatalysatoren für die Isomerisierung günstiger sind als Chromkontakte.

Untersuchungen von Haensel und Donaldson (Lit.5) über die Isomerisierung von n-Heptan über $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - Kontakt ergaben:

Reaktionsbedingungen: 34 Atm. Druck ; 459°C ;

Molverhältnis H_2 : KW = 3.3 ; LHSV = 2 v/v/h.

Bei einem Gesamtumsatz von 87.5 Mol% sind 51.8 Mol% i-Heptane entstanden. Der Rest wurde gecrackt, wobei in erster Linie C_3 - und C_4 -Produkte entstanden, weniger C_1/C_2 und C_5/C_6 . Bemerkenswert ist, daß keinerlei Angaben über entstandene Aromaten vorhanden sind. Bei 459°C müßten die Dehydrocyclisierung und die Aromatisierung trotz des erhöhten Druckes bereits nachweisbar sein.

Hettinger und Mitarbeiter (Lit.2) finden bei diesen Temperaturen bereits nachweisbare Mengen an Aromaten. Der von ihnen verwendete Katalysator enthielt 6 Gew.% Pt auf Al_2O_3 . Die Reaktionsbedingungen wurden ziemlich stark variiert. Die Untersuchungen erstreckten sich auch auf den Einfluß des Druckes. Auf Grund der umfangreichen Messungen wurde das bereits erwähnte Reaktionsschema aufgestellt. Es wurden Reaktionsge-

schwindigkeitskonstanten definiert: $k_0 = k_1 + k_2 + k_3$;

- k_0 = Geschw. der Abnahme von nC_7
- k_1 = Geschw. der Dehydrcycl.
- k_2 = Geschw. der Isomerisation
- k_3 = Geschw. der Crackreaktion
- k_4 = Geschw. der Dehydrierung von
Methylcyclohexan

Die Konstanten wurden aus Diagrammen in denen die Konzentration (logarithmisch) gegen die Massengeschwindigkeit⁻¹ aufgetragen sind, bestimmt. Es wurde die Steigung der Kurve zum Zeitpunkt 0 benutzt. k in GrammMolen/h/g Katalysator.

T°C	P Atm.	k_0	k_1	k_2	k_3	k_4
498	34	0.30	0.04	0.16	0.10	0.95
498	24	0.28	0.05	0.15	0.08	-
498	14	0.26	0.06	0.13	0.05	0.95
470	34	0.18	0.01	0.12	0.05	-
470	14	0.16	0.02	0.09	0.04	-

Heinemann und Mills (Lit.6) verwendeten ebenfalls einen Pt-haltigen Katalysator. Als Reaktionsbedingungen sind angegeben:

21 Atm. Druck; LHSV = 3 v/v/h; Molverh. H_2 : KW = 4;
Temperaturen zwischen 330°C und 525°C.

Die Autoren finden bei 470°C ein Maximum der Isomerisierung. Die Zusammensetzung unter optimalen Bedingungen wird mit 37 Mol% i- C_7 ; 31 Mol% n- C_7 ; 16 Mol% C_5/C_6 und 16 Mol% C_1/C_2 angegeben.

Ciapetta und Hunter (Lit.7) haben einen $Ni/Al_2O_3 - SiO_2$ -Katalysator für ihre Versuche benutzt. Der Ni-Gehalt betrug 5 Gew. %.

Reaktionsbedingungen: 24.5 Atm. Druck; Molverh. H_2 : KW = 4 ;
LHSV = 1 v/v/h.

Die Versuche wurden bei relativ niedrigen Temperaturen vorgenommen. Der Kontakt lieferte bei 353°C schon einen Umsatz von 81 Mol% n- C_7 . Hauptreaktion ist die Isomerisierung, Nebenreaktion Cracken. Die Ausbeute an i- C_7 liegt mit 56.8 Mol% bei

einem Gesamtumsatz von 59.3 Mol% ($T = 332^{\circ}\text{C}$) sehr hoch. Eine Temperatursteigerung auf 353°C bringt eine deutliche Erhöhung des Gesamtumsatzes (+ 22 Mol%). Die Hälfte des Zuwachses erfolgt aber durch verstärkte Crackreaktion unter Bildung von C_3/C_4 - und C_1/C_6 - Kohlenwasserstoffen. Die Arbeit von Krane (Lit.1) enthält keine ausführlichen Angaben über die entstandenen Reaktionsprodukte. Verwendet wurde ein Katalysator der 0.3 Gew.% Pt auf Al_2O_3 enthielt.

Reaktionsbedingungen: 500°C ; 10 - 31 Atm. Druck ;

MSV = 5-200 g/g/h

Molverh. H_2 : KW = 5.

Auf Grund des bereits erwähnten Reaktionsschemas wurden die nachfolgenden Geschwindigkeitsgleichungen aufgestellt (Lit.1):

$$\frac{d [\text{nC}_7]}{d \frac{1}{\text{MSV}}} = -(0.060 + 0.061 \cdot P^{0.37} + 0.026 \cdot P^{0.37}) \cdot [\text{nC}_7] + 0.023 \cdot P^{0.37} \cdot [\text{iC}_7] + 0.033 \cdot P \cdot X_{\text{H}_2} \cdot [\text{N}]$$

$$\frac{d [\text{iC}_7]}{d \frac{1}{\text{MSV}}} = -(0.060 + 0.023 P^{0.37} + 0.015 P^{0.33}) [\text{iC}_7] + 0.061 \cdot P^{0.37} [\text{nC}_7] + 0.015 \cdot P \cdot X_{\text{H}_2} \cdot [\text{N}]$$

$$\frac{d [\text{N}]}{d \frac{1}{\text{MSV}}} = -(0.048 \cdot P \cdot X_{\text{H}_2} + 1.7) [\text{N}] + 0.060 [\text{nC}_7] + 0.060 [\text{iC}_7] + 4.5 \cdot 10^{-6} \cdot P^3 X_{\text{H}_2}^3 \cdot [\text{ToI}]$$

$$\frac{d [\text{ToI}]}{d \frac{1}{\text{MSV}}} = 1.7 [\text{N}] - 4.5 \cdot 10^{-6} \cdot P^3 \cdot X_{\text{H}_2}^3 \cdot [\text{ToI}]$$

$$\frac{d [\text{Crack}]}{d \frac{1}{\text{MSV}}} = 0.026 \cdot P^{0.33} [nC_7] + 0.015 \cdot P^{0.33} [iC_7]$$

Konzentrationen in Molen/Mole KW-Gemisch.

Zu diesem Ansatz wird weiter angegeben:

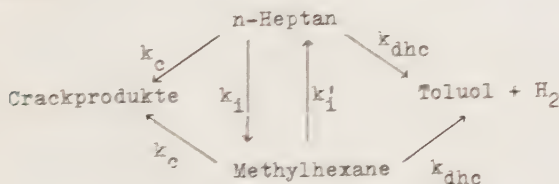
"Die relativen Geschwindigkeiten der primären Reaktionen von n-Heptan und der Effekt des Druckes auf die Isomerisierungs- und Crackreaktion wurden aus eigenen Versuchen bei niedrigen Umsätzen bestimmt. Die Koeffizienten der Sekundärreaktionen wurden auf Grund der Versuchsdaten von Hettinger (Lit.2) ermittelt. Die Prüfung, ob die Meßwerte den Gleichungen und dem Reaktionsmodell ausreichend genügen, wurde mit einer nicht publizierten Methode von Prof. G.E.P. Box (Princeton University) vorgenommen." Setzt man den Druck $P = 1$ Atm und entnimmt den ersten beiden Gleichungen die Koeffizienten für die Reaktion n-Heptan zu i-Heptan, ist überraschend, daß sie nicht der Beziehung $K = \frac{k}{k'}$ genügen.

McHenry und Mitarbeiter (Lit.8) haben im Rahmen ihrer Untersuchungen über Dehydrocyclisierungskatalysatoren n-Heptan an diesen Kontakten umgesetzt. Als Reaktionsbedingungen werden genannt:

19.7 Atm Druck; 490°C; Molverh. $H_2 : KW = 5.5$;

Massengeschwindigkeit 1.4 bzw. 4.2 g/g/h.

Auf Grund der Versuche wird ein idealisiertes Reaktionsschema aufgestellt:



Dazu wurden Näherungsannahmen gemacht:

2-Methylhexan und 3-Methylhexan sind im Gleichgewicht.

Die weitere Isomerisierung zu Dimethylpentanen ist so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. (Es wurden 0.04 Mole - Dimethylpentan pro Mol Einsatzprodukt gefunden.) Die Spuren werden den Crackprodukten zugeschlagen.

Auf Grund des Reaktionsschemas werden zwei Gleichungen formuliert:

$$\frac{d[nC_7]}{d(1/SV)} = -k_{dnc}[nC_7] - k_c[nC_7] - k_i[nC_7] + k'_i[MH]$$

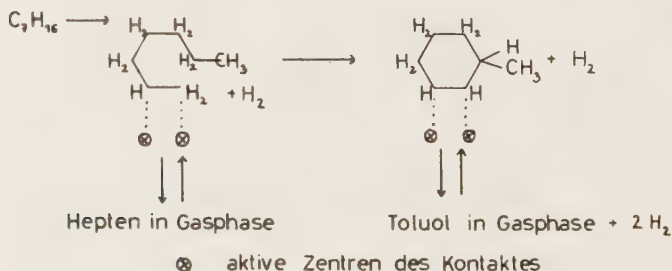
$$\frac{d[MH]}{d(1/SV)} = -k_{dnc}[MH] - k_c[MH] - k'_i[MH] + k_i[nC_7]$$

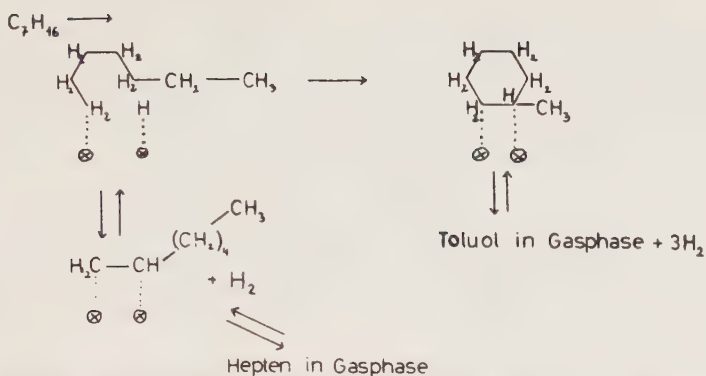
k'_i wurde durch k_i und K (Gleichgewichtskonst.) ausgedrückt.

Feiner wird die Tatsache, daß $k_{dnc} - (k_c + k_{dnc})$ gleich dem Verhältnis der gebildeten Aromaten zum Heptanverbrauch ist, ausgenutzt. Es sind Geschwindigkeitskonstanten in mM/h/g Kontakt für verschiedene Kontakttypen angegeben.

2 2 2 Dehydroaromatisierung von n-Heptan zu Toluol:

Pitkethly und Steiner (Lit.9) haben den Reaktionsmechanismus der katalytischen Dehydroaromatisierung untersucht. Bei 475°C entstanden aus n-Heptan Toluol und Heptene. Es werden zwei verschiedene Reaktionsmechanismen diskutiert.





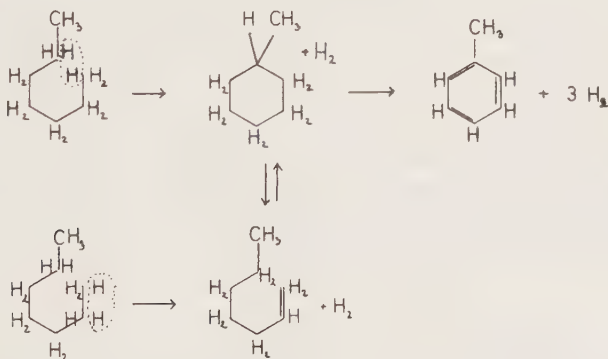
Auf Grund des Schemas werden Geschwindigkeitsgleichungen formuliert:

$$+ \frac{d[C_7H_{14}]}{dt} = k_1 [C_7H_{16}] ; \quad - \frac{d[C_7H_{14}]}{dt} = k_2 [C_7H_{14}]$$

Zahlenwerte für die Konstanten werden nicht angegeben.

Grosse und Mitarbeiter (Lit.10) haben n-Heptan über Cr₂O₃/Al₂O₃-Kontakten aromatisiert. Es wird ebenfalls ein Reaktionsmechanismus angegeben.

Die teilweise etwas knappen Angaben finden ihre Erklärung im Hinweis auf eine Patenterteilung für das beschriebene Verfahren.



Taylor und Fehrer (Lit.11) haben die Kontaktvergiftung bei der Dehydroaromatisierung von n-Heptan untersucht. Es wird ein Reaktionsmechanismus diskutiert.

1. Schritt: Reine Oberflächenreaktion bei der Bildung von Heptenen aus Heptan.
2. Schritt: Ringschluß und Aromatisierung zeigen Reaktionsordnungen zwischen Null und 1.
3. Schritt: Verkokung adsorbierter Olefine unter Oberflächenvergiftung zwischen nullter und erster Ordnung.
4. Schritt: Hydrierung der Olefine zu Paraffinen.

Geschwindigkeitsgleichungen:

für 1 :

$$+ \frac{d [C_7H_{14}]}{dt} = k_1 [C_7H_{16}] [C_7H_{14}]^{-a}$$

für die anderen:

$$- \frac{d [C_7H_{14}]}{dt} = k_2 [C_7H_{14}]^{(1-a)} + k_3 [C_7H_{14}]^{(1-a)} + k_4 [C_7H_{14}]^{(1-a)} [H_2]$$

a wird als Einheit der Dehydrierungsreaktion bezeichnet und soll der C_7H_{14} -Konzentration proportional sein.

Zahlenwerte für a und k sind nicht angegeben.

G.Kim und K.Krieger (Lit.12) untersuchten die Wirksamkeit verschiedener Cr_2O_3/SiO_2 -Katalysatoren an der Dehydroaromatisierung von nC_7 . Sie arbeiteten bei Normaldruck und verwendeten N_2 als Trägergas. Für ihre kinetischen Überlegungen benutzten sie das Schema von Taylor (Lit.11). Sie nahmen in erster Näherung die erste Reaktionsordnung für die Reaktion an. Auf Grund ihrer Messungen zwischen 394°C und 424°C wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt. Die sich daraus ergebenden Aktivierungsenergien schwanken je nach Katalysator zwischen 28 und 58 Kcal/Mol Heptan.

2 2 3 C r a c k r e a k t i o n e n :

Spezielle Arbeiten, die sich ausschließlich mit den Crackprozessen der Heptane befassen scheinen nicht zu existieren.

Haensel und Donaldson (Lit.5) machen im Rahmen ihrer Untersuchungen über Platformingprozesse einige Angaben:

Sie finden in erster Linie C_3/C_4 -Kohlenwasserstoffe, wobei i-Butan gegenüber n-Butan überwiegt.

Hettinger und Keith (Lit.2) zeigen den Einfluß des Druckes auf die Verschiebung der Einzelreaktionen: T 500°C

100 Mole n-Heptan ergeben:

	i- C_7	Aromaten	Crackprodukte
14 Atm.	53 Mole	22 Mole	18 Mole
34 Atm.	52 Mole	10 Mole	30 Mole

Die fehlenden Mole gehen zu Lasten von Olefinen und experimentellen und analytischen Fehlern.

Ciapetta und Mitarbeiter (Lit.7) finden von n-Heptan ausgehend in erster Linie C_3/C_4 und C_1/C_6 -Kohlenwasserstoffe. 2,3-Dimethylpentan liefert fast nur C_3/C_4 -Verbindungen, 2,4-Dimethylpentan dagegen auch C_1/C_6 -Kohlenwasserstoffe. Pentane fehlen fast vollständig. 2,2,3-Trimethylbutan crackt am wenigsten und ergibt überwiegend C_3/C_4 -Produkte.

3 Analytische Methoden:

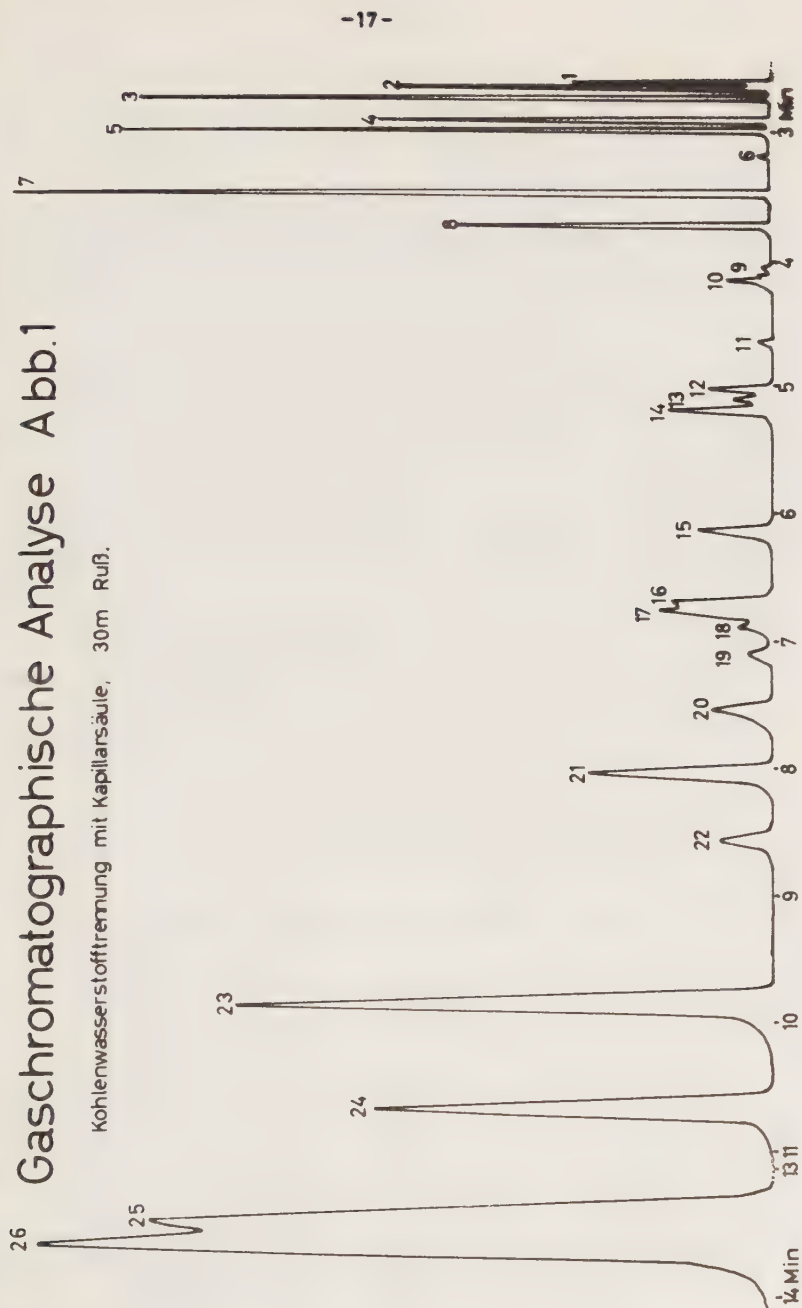
3 1 Allgemeine Übersicht:

In einigen Veröffentlichungen über Reformierprozesse mit n-Heptan als Ausgangssubstanz (Lit. 1-12) fehlen detailierte Angaben über die angewandten Analysenmethoden. In den meisten Fällen dürfte die Analyse der entstandenen Produkte auf folgendem Weg erfolgt sein: Durch starke Kühlung Abtrennung der kondensierbaren Anteile. Anschließend getrennte Analyse der flüssigen und gasförmigen Fraktionen. Diese Methode hat verschiedene Nachteile. Benutzt man eine kleine Kontaktmenge, benötigt man eine gewisse Zeit, um ausreichend Material für die Analysen zu erhalten. Während dieser Zeit müssen die Reaktionsbedingungen sehr genau eingehalten werden, um grobe Fehler zu vermeiden. Der technische Aufwand ist entsprechend groß. Der zweite Nachteil ist die keinesfalls quantitative Abtrennung durch Kondensation. Aus diesen Gründen wurde nach einer Analysenmethode gesucht, die einmal nur geringe Substanzmengen verlangt, zum anderen aber keine Abtrennung schwer kondensierbarer Anteile erfordert. Dafür bieten sich die modernen gaschromatographischen Methoden an (Lit. 22,23). Die benötigten Substanzmengen sind sehr klein. Definierte gasförmige Probenaufgabe oberhalb der Sättigungstemperatur des entstehenden Kohlenwasserstoffgemisches erwies sich auch als technisch lösbar. Ein Eigenbaumodell wurde mit einer Heizlampe erwärmt. Schwierig war es, eine geeignete Trennsäule zu finden, an der eine Auftrennung von Methan bis Heptanen, besonders aber der Heptanisomeren erfolgt.

Bloch (Lit.22;S133) verwendete eine Kolonnenkombination: 12 m Kolonne mit 1-Dimethylsulfolan + n-Propylsulfonsäure auf Chromosorb. Nachgeschaltet 3.60 m Kolonne mit Linde-Molekularsieb 13. Aus der ersten Kolonne wurde nach 3 m abgezweigt und eine 0.75 m n-Hexadecan auf Chromosorb- Kolonne angeschlossen. Mit dieser Kombination wurde eine vollständige Trennung aller in Frage kommenden Substanzen einschließlich der Olefine erreicht. Eine Abzweigung aus der Kolonne ist immer mit Totvolumen verknüpft und bedingt eine Verschlechterung der Trennung.

Gaschromatographische Analyse Abb.1

Kohlenwasserstofftrennung mit Kapillarsäule, 30m Ruß.



Sieht man von diesem Nachteil ab, stellt die beschriebene Methode das Optimum an Auftrennung dar. Der technische Aufwand ist allerdings beachtlich. Es werden vier Detektoren und vier Anzeigeegeräte benötigt.

Für quantitative Analysen sind dann die automatischen Integrationseinrichtungen in entsprechender Zahl notwendig, um die Auswertung mit einem vertretbaren Arbeitsaufwand zu ermöglichen. Aus diesem Grunde wurde nach einer technisch einfacheren Lösung gesucht.

Polger und Mitarbeiter (Lit.24) haben mit einer 90 m langen Glaskapillare (stationäre Phase Siliconöl) recht gute Resultate erhalten. Die Analysendauer beträgt bis zum Toluol bei 25°C 55 Minuten, bei 50°C 32 Minuten.

Die von Horvath (Lit.25) entwickelten, graphitbedeckten Kapillaren zeigen ebenfalls eine recht gute Auftrennung. Unter nachfolgenden Bedingungen wurde das Diagramm (Abb.1) erhalten:

30 m mit Graphit bedeckte Kupferkapillare $\varnothing$ 0.5 mm ;
 Kolonnentemperatur 165°C ; Vordruck 1.5 Atü.
 Strömungsgeschwindigkeit 5 ml/Min., bei 25°C und 1 Atm.
 hinter der Säule gemessen; Trägergas Wasserstoff;
 Probemenge 0.2 ml Gemisch aus 16 % KW + 84 % Wasserstoff
 bei 70°C und 1 Atm.; Bypass 3 l/Min.;
 Flammenionisationsdetektor;
 Schreibervollausschlag $4 \cdot 10^{-10}$ A.

Gemischzusammensetzung:

Nr.	Komponente	Nr.	Komponente
1	Methan	12	3-Methylpentan
2	Äthan	13	Benzol
3	Propan	14	2-Methylpentan
4	1-Butan	15	2,2,3-Trimethylbutan
5	n-Butan	16	2,2 + 3,3-Dimethylpentan
6	Neopentan	17	C ₇ ?
7	1-Pentan	18	C ₇ ?
8	n-Pentan	19	C ₇ ?
9	Cyclohexan	20	2,4-Dimethylpentan
10	Methylcyclopentan	21	2,3-Dimethylpentan
11	2,3-Dimethylbutan	22	3-Äthylpentan

Nr.	Komponente	Nr.	Komponente
23	3-Methylhexan	25	Toluol
24	2-Methylhexan	26	n-Heptan

Nicht getrennt werden 2,2- und 3,3-Dimethylpentan. Unzureichend für eine quantitative Auswertung ist die Trennung von n-Heptan und Toluol. Die Berechnung der HETP ergibt unter den gegebenen Bedingungen für diese Säule 30000 theoretische Böden für die letzten Peaks (Lit.26). Berechnet man nach Kaiser (Lit.26) die für eine quantitative Auswertung erforderliche Auftrennung von Heptan/Toluol, ergeben sich 100000 notwendige theoretische Böden. Alle Versuche, eine 100 m lange Kapillare mit Ruß zu präparieren, sind mißlungen. Deshalb wurde nach einer geeigneten Vorkolonne gesucht. Die Auftrennung von n-Heptan und Toluol ist in der gaschromatographischen Literatur (Lit.27) hinreichend oft erwähnt. Die bekannten, flüssigkeitsbedeckten Kapillaren erweisen sich jedoch wegen der hohen Strömungsgeschwindigkeit als unwirksam. Die von E. Heine (Lit.28) beschriebenen, mit Al_2O_3 gefüllten Glaskapillaren zeichnen sich unter anderem durch gute Trennleistung bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten aus. Eine Vorkolonne von 1 m Länge ist ausreichend für eine Trennung von n-Heptan und Toluol.

Allen Versuchen, auch noch eine Trennung von 2,2- und 3,3-Dimethylpentan zu erreichen ist ein Erfolg versagt geblieben. Eine mögliche Trennung führte zu Peaküberlappungen an anderen Stellen und verschlechterte so die Trennung.

3.2 Zusammenfassend ergeben sich die Analysenbedingungen:

Trennsäule: Vorkolonne 1.20 m mit Al_2O_3 gefüllte Glaskapillare $\varnothing$ 0.3 mm; Kolonne 30 m mit Ruß bedeckte Kupferkapillare $\varnothing$ 0.5 mm.

Betriebsbedingungen: Kolonnentemperatur 165°C; Trägergas H_2 ; Vordruck 2 Atü.; Strömungsgeschwindigkeit 4 ml/Min., bei 25°C und 1 Atm. hinter der Säule gemessen.

Probenmenge: 0.2 ml gasförmiges Gemisch aus 16.6 Vol% KW und 83.4 Vol% H_2 bei 70°C; Bypassverhältnis 1 : 500.

Detektor: Flammenionisationsdetektor eigener Bauart.

Anzeige: Röhrengalvanometer als Verstärker (Zeitverzögerung < 1 Sek.), Vollausschlag $8 \cdot 10^{-10}$ A;

Kompensationsschnellschreiber (2.5 mV; 0.3 Sek.), Vollauschlag wahlweise zwischen $4 \cdot 10^{-10}$ A und $1 \cdot 10^{-10}$ A; Papiervorschub 1"/Min.

Identifikation: Die Identifikation der Komponenten wird durch Aufgabe der reinen Einzelsubstanzen unter Analysenbedingungen und Vergleich der Retentionszeiten vorgenommen. Die Retentionsvolumina von Olefinen werden durch die Vorkolonne vergrößert. Der Vergleich von Retentionsvolumina bei Analysen mit und ohne Vorkolonne wird teilweise zur Identifikation von Olefinen benutzt.

Die Abb. 2 zeigt ein unter den genannten Bedingungen erhaltenes Chromatogramm.

Auswertung: Die Flächenauswertung der Peaks wurde mit einer automatisch arbeitenden Integrationseinrichtung vorgenommen. (Lit.29,30) Der Meßfühler sitzt auf der Potentiometerachse des Schreibers. Eine der Fläche proportionale Zahl von Impulsen wird gespeichert und bei Beginn des nächsten Peaks ausgedruckt.

Quantitative Auswertung:

$$\text{Gehalt Gew\%} = \frac{\text{Impulse der Einzelkomponente}}{\text{Impulse aller Komponenten}} \times 100$$

Mit dieser Auswertung ist eine Unabhängigkeit von der gegebenen Probenmenge erreicht.

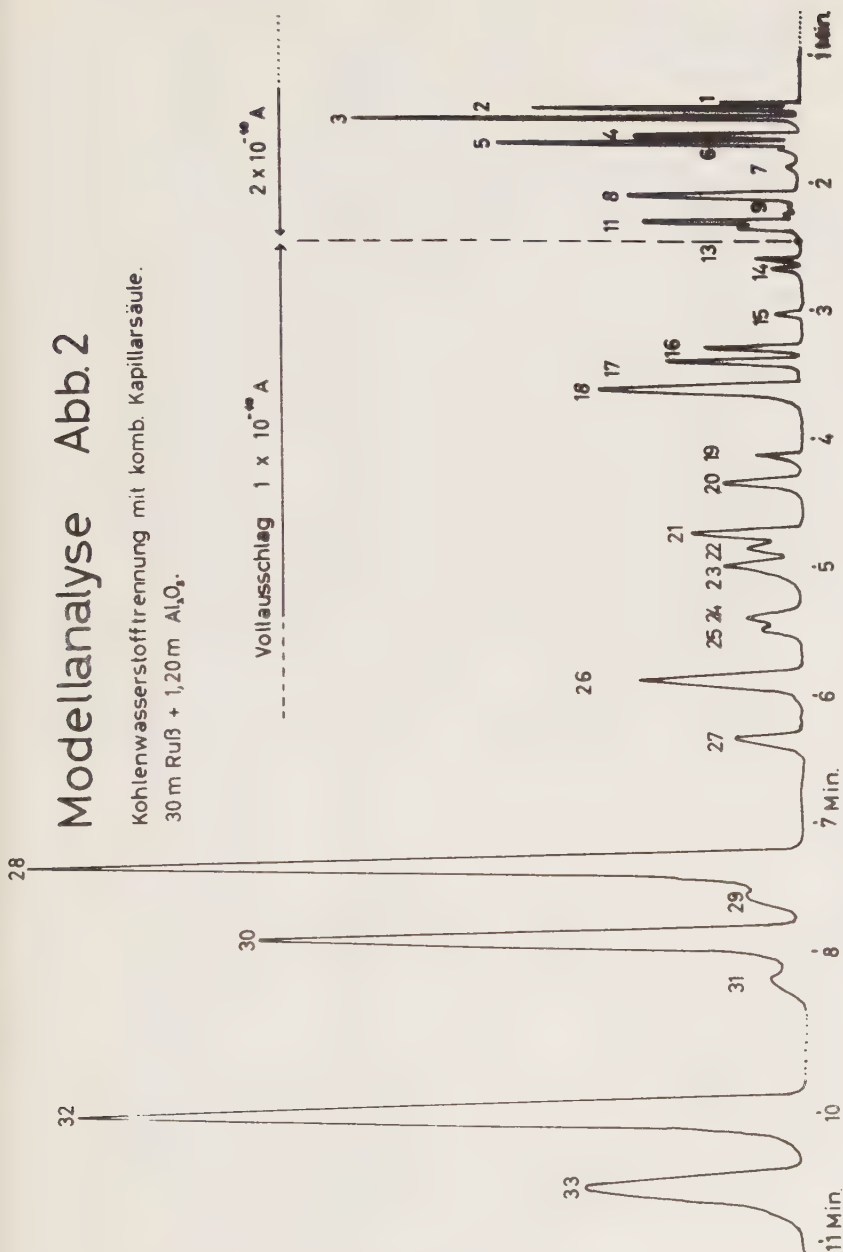
Besondere Flächenkorrekturfaktoren, die die unterschiedliche Anzeigeempfindlichkeit des Flammenionisationsdetektors gegenüber den Einzelkomponenten berücksichtigen, werden nicht benutzt. Geringe Unterschiede zwischen Heptanen und Methan bis Propan sind zu erwarten, werden jedoch wegen des Übergewichts an Heptanen und Hexanen als vernachlässigbar betrachtet.

Als kleinste, sinnvoll erfaßbare Konzentration ergibt sich 0,1 Gew%. Der mittlere Fehler beträgt bei Gehalten $1\% \pm 5\%$
bei Gehalten $0.5\% \pm 100\%$

Der große Fehler bei den kleinen Gehalten stammt nicht von der gaschromatographischen Analyse, sondern ist auf einen konstruktiven Mangel der Integrationseinrichtung zurückzuführen.

Modellanalyse Abb. 2

Kohlenwasserstofftrennung mit komb. Kapillarsäule.
30 m Ruß + 1,20 m Al_2O_3 .



Zusammensetzung der Modellanalyse:

Nr.	Komponente	Impulse	Gew. %
1	Methan	9690	0.5
2	Äthan	38062	1.8
3	Propan	65394	3.2
4	i-Butan	22812	1.1
5	n-Butan	58692	2.8
6	Buten	2000	0.1
7	Neopentan	2356	0.1
8	i-Pentan	44192	2.1
9	2-Methylbuten-1	1960	0.1
10	2-Penten	3486	0.2
11	n-Pentan	39140	1.9
12	2-Methylbuten-2	14079	0.7
13	Cyclohexan	4420	0.2
14	Methylcyclopentan	4940	0.2
15	2,3-Dimethylbutan	4357	0.2
16	3-Methylpentan	11723	0.7
17	2-Methylpentan	23130	1.1
18	Benzol	56493	2.7
19	n-Hexan	9152	0.4
20	2,2,3-Trimethylbutan	19851	1.0
21	2,2 + 3,3-Dimethylpentan	32529	1.6
22	C ₇ ?	17617	0.9
23	C ₇ ?	30298	1.5
24	2,4-Dimethylpentan	17540	0.9
25	C ₇ ?	7735	0.4
26	2,3-Dimethylpentan	55304	2.7
27	3-Äthylpentan	21646	1.0
28	3-Methylhexan	398105	19.2
29	3-Methylhexen	28181	1.4
30	2-Methylhexan	298370	14.4
31	2-Methylhexen	14719	0.7
32	n-Heptan	509361	24.6
33	Toluol	203209	9.8

2073538

100.0

3 3 Bestimmung des Verhältnisses Kohlenwasserstoff / H_2 :

Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes des Gemisches wird nach der Methode von Janák (Lit.31) durchgeführt.

Als Trennsäule dient ein 150 cm langes Kupferrohr (Innen-Ø 4 mm), das mit sorgfältig getrockneter A-Kohle gefüllt ist. Trägergas ist reinstes CO_2 (99.99 %). Probenmenge etwa 0.8 ml Gemisch bei 70°C. Das Probevolumen wird vor jeder Analysenreihe auf ± 0.001 ml bestimmt. Als Detektor dient ein Mikroazotometer mit 30 % KOH, in der das Trägergas vollständig absorbiert wird.

Die Menge der Komponenten wird direkt volumetrisch gemessen. Bei Zimmertemperatur erscheint H_2 nach etwa 50 Sekunden, Methan nach 300 Sekunden. Alle höheren Kohlenwasserstoffe bleiben in der Säule adsorbiert. Nach jeweils 5 - 10 Analysen ist es notwendig, den Trägergasstrom für einige Stunden umzukehren. Äthan und Propan werden auf diesem Wege entfernt. Alle höheren Kohlenwasserstoffe lassen sich bei Zimmertemperatur nicht austreiben. Nach jeweils etwa 50 Analysen hat die A-Kohle so viel Kohlenwasserstoffe aufgenommen, daß die Trennwirkung nachläßt. Wegen des geringen Aufwandes wird ein Wechseln der Säulenfüllungen zu diesem Zeitpunkt allen, etwa möglichen Aufarbeitungsmethoden vorgezogen.

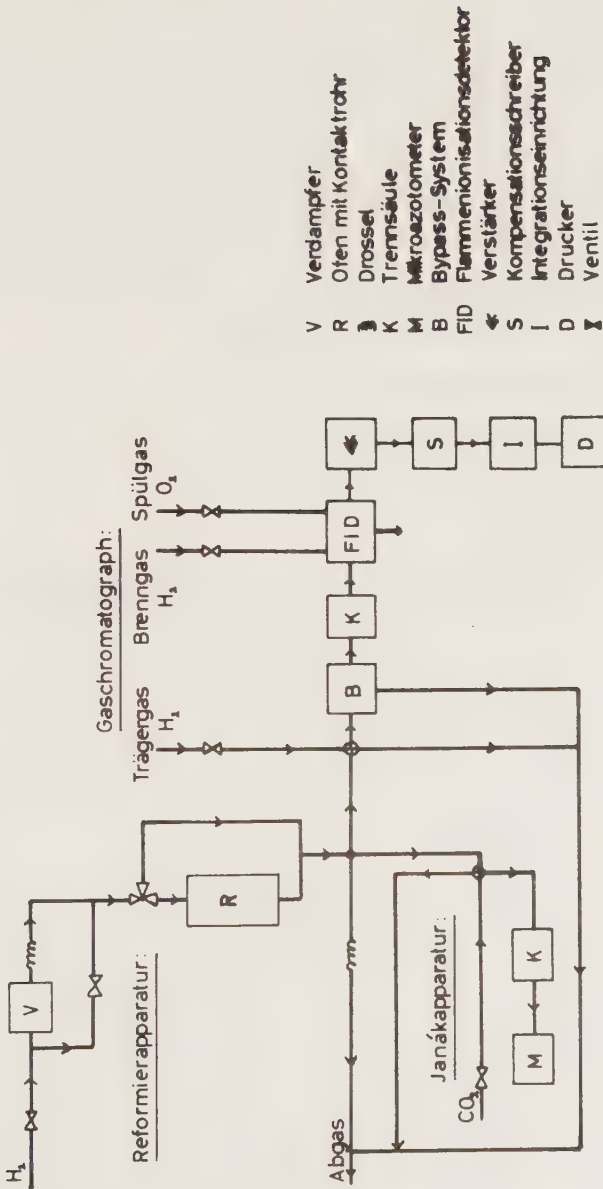
4 Beschreibung der Apparatur und Betriebsbedingungen:

Die Apparatur besteht aus drei, voneinander unabhängigen Teilen, der eigentlichen Reformierapparatur, dem Gaschromatographen und der Janákapparatur zur Bestimmung des Verhältnisses Kohlenwasserstoff - Wasserstoff. Die beiden letzten sind bereits im Abschnitt Analysenmethoden ausführlich beschrieben.

4 1 Reformierapparatur:

Sie besteht im wesentlichen aus dem Verdampfer für den Kohlenwasserstoff und dem Ofen, in dem sich das Reaktionsrohr mit dem Katalysator befindet. Als Verdampfer dient ein 500 ml fassender Rundkolben mit Kjeldahlaufsatz, in dem sich der zu verdampfende Kohlenwasserstoff befindet. Das Trägergas wird durch eine Glasfritte fein verteilt und durch den Kohlenwasserstoff gedrückt. Bei einer Flüssigkeitshöhe von 10 cm ist erfahrungsgemäß die Verteilung fein genug, um einen von Druck und Temperatur abhängigen, aber von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängigen Kohlenwasserstoffgehalt im Trägergasstrom zu bekommen. Der Verdampfer hängt in einem Ultrathermostaten und kann so auf der gewünschten Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ gehalten werden. Zur Druckstabilisierung ist hinter dem Verdampfer eine Drossel eingebaut. Als Reaktionsrohr dient ein 20 cm langes Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 12 mm. Der Ausgang ist im rechten Winkel abgelenkt. Von dort aus ist axial im Inneren ein 2 mm starkes Quarzröhrchen angeschmolzen, in das ein Thermoelement eingeführt werden kann. Dadurch ist es möglich, die Temperaturverteilung längs des Reaktionsrohres in der Mitte des Katalysators zu messen. Verwendet wird ein Fe/Konstantan-Thermoelement und ein mV-Meter mit 50 mV Vollausschlag. Das Katalysatorfüllvolumen beträgt 15 ml. Das Reaktionsrohr steckt in einem elektrisch heizbaren Kupferblock. Mit Hilfe eines Widerstandsthermometers und eines selbst gebauten Steuergerätes (Lit.16) kann die Temperatur des Blockes auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ genau geregelt werden. Anschließend müssen die Reaktionsprodukte einen kurzen Luftkühler passieren, in dem Abkühlung auf etwa 70°C erfolgt. Bei dieser Temperatur findet noch keine Kondensation statt.

Abb.3 Gesamtanlage, Fließbild



Danach wird ein Teil in den Gaschromatographen bzw. in die Janákapparatur geleitet.

Verdampfer und Reaktionsrohr haben jeweils parallele Leitungen und können so aus dem Gasstrom ausgeschaltet werden.

Alle Verbindungsleitungen und Ventile hinter dem Verdampfer werden mit Heizbandagen auf 70°C erwärmt, um eine Kondensation von Kohlenwasserstoff zu verhindern.

Der Trägergasstrom wird mit einem empfindlichen Ventil eingestellt. Zur Kontrolle dient ein geeichter Kapillarströmungsmesser. Da sich der Druckabfall in der Apparatur während der Messung nicht ändert, reicht diese Anordnung aus, um einen konstanten Gasstrom zu gewährleisten.

4 2 Reaktionsbedingungen:

4 2 1 Ausgangssubstanzen:

Trägergas trockener, reinsten Wasserstoff (99.99 %).

Ausgangssubstanz rein n-Heptan mit einem Brechungsindex von 1.3875 bei 20°C.

4 2 2 Verdampfertemperatur und Gemischzusammensetzung:

Eine Verdampfertemperatur zwischen 58.5°C und 59°C ergibt je nach Barometerstand einen Heptangehalt von 16.6 Vol%, entsprechend einem Gemischverhältnis von 1 : 5. Die Zusammensetzung wird täglich vor Beginn der Messungen kontrolliert. Zu diesem Zweck wird der Gasstrom so geleitet, daß das Reaktionsrohr umgangen wird.

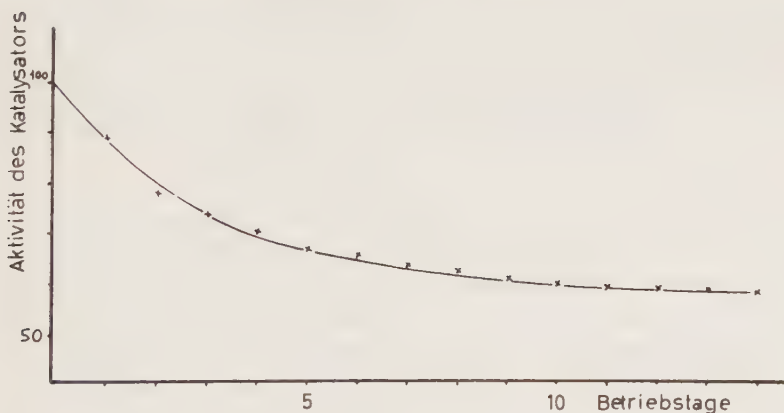
4 2 3 Katalysator:

Verwendet wird ein handelsüblicher Reformierkatalysator der lt. Hersteller folgende Daten besitzt: Schüttvolumen 0.683 g/ml; 0.639 Gew.% Pt auf γ -Al₂O₃. Oberfläche des nicht vorbehandelten Kontaktes 180 m² / g ; Porenvolumen 0.49 ml/g.

Verwendet werden jeweils 10.2 Gramm, Schüttvolumen im Rohr 15 ml. Um den Einfluß der Aktivitätsänderung des Katalysators während der Messungen zu kompensieren, wird der Kontakt vorbehandelt und außerdem nach jeweils 30 Meßstunden ausgewechselt. Vorbehandlung: In einer Druckanlage wird über mehreren Litern Katalysator Benzin unter definierten Bedingungen reformiert. Während dieser Zeit verringert sich die Aktivität des Kataly-

sators. Die erreichte Oktanzahl der flüssigen Produkte in Kombination mit der dazu notwendigen Temperatur wird zur Aktivitätsbestimmung benutzt. Setzt man die Anfangsaktivität mit 100 ein, so beträgt sie nach der Vorbehandlung etwa 58. Abb. 4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Aktivitätsänderung des Kontaktes. Es zeigt sich, daß nach 14 Tagen eine Periode geringer Aktivitätsänderung erreicht wird.^{+) Die spezifische Oberfläche des so behandelten Kontaktes beträgt noch $157 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Porenvolumen hat sich von 0.49 ml/g auf 0.40 ml/g verringert. Nach einem Reformierversuch von 70 h mit n-Heptan bei 400°C und 1 Atm. wird erneut die Oberfläche bestimmt.}

Abb.4 Aktivitätsabfall des Katalysators



Sie beträgt $151 \text{ m}^2/\text{g}$. Eine meßbare Porenvolumenveränderung tritt nicht ein. Da nach 30 Meßstunden ein Kontaktwechsel vorgenommen wird, kann man die Aktivität des Katalysators während dieser Zeit als konstant betrachten.

Temperaturen des Katalysators:

Es wird zwischen 300°C und 525°C mit Schritten von jeweils 25° gemessen.

^{+) Der vorbehandelte Katalysator und die Abb.4 wurden mir freundlicherweise von der Scholven Chemie A.G. zur Verfügung gestellt.}

4 2 4 Aufenthaltszeit im Reaktionsrohr:

In der Literatur wird meist an Stelle einer Aufenthaltszeit die Massengeschwindigkeit pro Kontaktmenge pro h angegeben, da die wahre Aufenthaltszeit am Katalysator nicht bekannt ist. Für kinetische Überlegungen ist jedoch die Angabe einer Zeit anschaulicher. Die Definition erfolgt in einer Weise, wie es für Rohre mit Schüttgutkontakten üblich ist. (Lit.15)

$$KZ = \frac{V_{\text{frei}}}{V_D} \quad (\text{Sek})$$

V_{frei} = freies Volumen im Reaktionsraum in ml

V_D = Durchsatz in ml/sek.

Unter Benutzung des idealen Gasgesetzes und des Molvolumens läßt sich die Gleichung umformen zu

$$KZ = \frac{V_{\text{frei}}(\text{ml}) \cdot 1.053 \cdot 10^3}{\text{Durchs. (l/h } 25^\circ\text{C) } T (^\circ\text{K})} \quad (\text{Sek})$$

Die Bestimmung des freien Volumens erfolgt durch die Flüssigkeitsverdrängung des Kontaktes. 10.2 g trockener Katalysator verdrängen 4.5 ml Flüssigkeit, die gleiche Menge feucht 8.50 ml. Bei trockenem Kontakt, Schüttvolumen 15 ml, ergibt sich ein freies Volumen von 10.5 ml. Der feuchte Kontakt ergibt ein freies Volumen von 6.5 ml. Addiert man dazu noch das Porenvolumen von 0.4 ml/g beträgt das freie Volumen 10.6 ml. Für die Berechnung der Aufenthaltszeiten wird ein freies Volumen von 10.5 ml benutzt.

Tabelle der Aufenthaltszeiten: (Durchsatz in l/h bei 25°C)

	0.5		1.0		1.5		2.0		1/h
		Sek.		Sek.		Sek.		Sek.	
300°C	42.4		19.3		12.8		9.7		
325°C	37.1		18.5		12.5		9.3		
350°C	35.6		17.8		12.0		8.9		
375°C	34.2		17.1		11.6		8.6		
400°C	32.8		16.4		11.1		8.3		
425°C	31.7		15.9		10.7		8.0		
450°C	30.5		15.3		10.3		7.7		
475°C	29.7		14.8		10.0		7.4		
500°C	28.7		14.3		9.7		7.2		
525°C	27.8		13.9		9.4		7.0		

Bei 300°C wurde auf den Versuch mit 2 l/h Durchsatz verzichtet, da die erreichbaren Umsätze zu gering sind. Oberhalb von 475°C entstehen bei 0.5 l/h Durchsatz keine isomeren Heptane mehr, aus diesem Grunde wurde auf diese Versuche verzichtet.

5 Meßwerte :

Wie schon im Abschnitt Analysenmethoden angegeben, fallen die Meßwerte als Gew.% Kohlenwasserstoff, genauer gesagt als Gew.% Kohlenstoff an. (Die Anzeige des Flammenionisationsdetektors erfolgt in Masseneinheiten Kohlenstoff). Dies hat den Vorteil, daß man die unterschiedlichen H_2 -Gehalte der einzelnen Verbindungen unberücksichtigt lassen und nur mit dem Kohlenstoffgewicht rechnen kann. In erster Näherung kann man die Gesamtmenge an Kohlenstoff vor und nach der Reaktion als gleich ansehen, denn die Abscheidung am Katalysator ist gering.

5 1 T a b e l l e n :

Nachfolgende Tabellen geben die Meßwerte in Gew.% Kohlenstoff wieder. Die Zahlen sind Mittelwerte von jeweils 5 Analysen unter gleichen Reaktionsbedingungen.

Durchs. 1/h	300°C			325°C			
	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5	2.0
Methan	0.1	-	-	0.2	0.2	0.1	0.1
Äthan	0.2	-	-	0.2	0.2	0.1	0.1
Propan	0.4	0.2	-	0.8	0.5	0.4	0.3
n-Butan	0.5	0.2	0.1	0.9	0.7	0.5	0.4
n-Pentan	0.3	0.1	-	0.5	0.4	0.2	0.2
2-MP	0.2	0.1	-	0.4	0.3	0.2	0.2
n-Hexan	0.4	0.1	-	0.6	0.4	0.2	0.3
2,2,3-TMB	0.1	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1
3,3 + 2,2-DMP	-	-	-	0.3	0.1	-	-
C ₇ ?	0.7	0.4	0.3	0.1	0.1	-	-
C ₇ ?	-	-	-	1.0	1.0	0.8	0.9
2,4-DMP	-	-	-	-	-	-	-
C ₇ ?	0.6	0.4	0.3	0.9	1.1	0.9	0.9
2,3-DMP	0.2	-	-	0.6	0.4	0.1	0.2
3-AeP	0.2	-	-	0.3	0.2	0.1	0.1
3-MH	4.5	2.1	1.2	7.4	6.3	4.7	4.7
2-MH	1.8	0.5	0.3	2.9	2.5	1.5	1.6
n-Heptan	87.2	94.9	97.0	78.0	81.9	88.1	87.9
Toluol	2.7	0.9	0.8	4.9	3.9	2.3	1.9

Durchs. 1/h	350°C				375°C			
	0.5	1.0	1.5	2.0	0.5	1.0	1.5	2.0
Methan	1.3	0.6	0.2	0.2	1.3	0.4	0.3	0.2
Äthan	1.5	0.9	0.3	0.4	3.1	1.3	0.8	0.5
Propan	3.3	1.8	0.7	0.7	5.2	2.2	1.6	1.1
i-Butan	1.3	0.5	0.1	0.1	2.6	0.7	0.3	0.2
n-Butan	3.2	1.9	0.8	0.8	6.2	2.6	2.4	1.4
i-Pentan	2.3	1.2	0.5	0.4	9.3	3.5	2.1	1.4
n-Pentan	1.9	1.1	0.5	0.5	3.6	1.7	1.3	0.9
MCyP	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-	-
3-MP	0.4	0.1	0.1	-	0.5	-	-	-
2-MP	0.5	0.1	0.1	-	0.5	0.2	-	-
C ₆ ?	0.5	0.4	0.2	0.3	0.2	0.2	-	-
Benzol	0.3	-	-	-	-	-	-	-
n-Hexan	1.4	0.9	0.4	0.4	0.8	0.4	0.1	0.2
2,2,3-TMB	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-
2,2 + 3,3-DMP	2.5	1.3	1.0	0.6	2.1	1.6	0.8	0.5
C ₇ ?	1.3	1.1	1.2	0.8	0.5	0.3	0.2	0.2
C ₇ ?	1.0	1.0	1.3	0.8	0.3	0.2	0.2	0.2
2,4-DMP	0.4	0.2	0.1	0.1	0.6	0.4	0.2	0.1
C ₇ ?	0.4	0.7	0.8	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2
2,3-DMP	2.5	1.6	1.3	0.9	2.4	2.4	1.7	1.3
3-AeP	0.5	0.5	0.4	0.4	0.7	1.0	0.8	0.6
3-MH	13.0	9.8	7.8	6.8	11.2	16.1	13.8	11.9
2-MH	10.1	7.2	5.7	4.6	8.9	11.4	9.2	7.4
n-Heptan	39.6	59.6	70.5	77.5	21.2	44.3	56.5	66.5
Toluol	10.6	7.3	5.7	3.0	18.5	8.9	7.4	5.2

Durchs. 1/h	400°C				425°C			
	0.5	1.0	1.5	2.0	0.5	1.0	1.5	2.0
Methan	2.5	0.7	0.6	0.4	3.9	1.1	0.5	0.4
Äthan	4.3	1.4	1.2	0.8	5.2	2.0	1.2	0.9
Propan	6.7	2.4	2.1	1.4	9.6	3.6	2.2	1.7
i-Butan	4.9	1.5	1.0	0.6	7.0	2.3	1.3	1.0
n-Butan	7.6	3.1	2.7	1.9	11.1	4.7	2.8	2.2
Neopentan	-	-	-	-	0.1	-	-	0.1
i-Pentan	13.4	5.3	4.1	2.6	14.0	6.5	4.1	2.9
n-Pentan	5.8	2.2	2.0	1.3	8.0	3.7	2.5	2.1
Cy-Hexan	0.2	-	-	-	0.2	-	-	-
MCy-Pentan	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1
2,3-DMB	0.1	-	-	-	0.1	0.1	-	-
3-MP	0.7	0.3	0.2	0.1	0.5	0.6	0.2	0.2
2-ML	1.1	0.4	0.2	0.1	0.9	0.8	0.4	0.3
C ₆ ?	-	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	-
Benzol	0.6	0.1	-	-	2.6	0.5	0.3	0.1
n-Hexan	0.8	0.5	0.4	0.3	0.5	0.6	0.5	0.3
2,2,3-TMB	-	-	-	-	-	-	0.5	0.6
2,2 + 3,3-DMP	1.9	2.4	1.7	1.3	0.4	1.9	1.3	1.0
C ₇ ?	0.2	0.5	0.4	0.4	-	0.3	0.6	0.6
C ₇ ?	0.2	0.4	0.4	0.3	-	0.4	1.0	0.9
2,4-DMP	0.3	0.7	0.5	0.4	0.1	1.0	0.8	0.6
C ₇ ?	0.1	0.2	0.3	0.3	-	-	0.4	0.3
2,3-DMP	1.6	3.1	2.7	2.2	0.2	2.5	2.3	1.8
3-AeP	0.3	1.0	1.1	0.9	-	0.8	1.1	0.9
C ₇ ?	-	-	-	-	-	-	0.1	0.1
3-MH	5.4	15.3	15.5	14.8	0.7	10.4	12.3	11.5
3-MH =	-	-	-	-	-	-	0.5	0.6
2-MH	4.7	12.1	11.4	10.5	0.8	8.2	9.1	8.3
2-MH =	-	-	-	-	-	-	0.3	0.4
C ₇ ?	-	-	-	-	-	-	0.1	0.1
n-Heptan	10.4	31.4	42.0	52.3	0.6	26.8	40.4	50.7
Toluol	25.9	14.4	9.3	7.0	33.7	20.9	13.0	9.4

Durchs. 1/h	450°C				475°C		
	0.5	1.0	1.5	2.0	1.0	1.5	2.0
Methan	3.0	1.1	0.8	0.5	1.6	1.0	0.9
Äthan	5.1	2.6	1.9	1.5	4.1	3.2	3.0
Propan	9.4	5.1	3.6	2.8	7.0	5.4	5.0
i-Butan	5.8	3.2	2.1	1.5	3.5	2.4	2.0
n-Butan	9.6	6.1	4.4	3.3	6.5	5.3	4.9
Neopentan	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.2
i-Pentan	10.3	6.5	4.6	3.3	5.6	4.4	3.6
2-MB-1=	-	-	-	-	0.2	0.2	0.2
2-Penten	-	-	-	-	-	0.2	0.3
n-Pentan	6.4	5.2	4.6	2.8	5.8	4.1	3.3
2-MB-2=	-	-	-	0.6	-	0.9	1.2
MCyP	-	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	-
3-MP	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	-
2-MP	0.4	0.7	0.5	0.4	0.4	0.5	-
C ₆ ?	-	-	-	0.1	-	0.1	-
Benzol	2.6	0.9	0.5	0.4	2.0	1.3	0.4
n-Hexan	0.2	0.6	0.4	0.5	0.3	0.2	-
2,2,3-TMB	-	0.4	1.2	1.8	0.5	1.3	1.5
2,2 + 3,3-DMP	0.1	0.9	0.7	0.6	0.3	0.2	-
C ₇ ?	-	0.5	1.1	1.1	0.9	1.6	1.7
C ₇ ?	-	0.9	1.7	1.8	1.3	1.9	2.0
2,4-DMP	-	0.5	0.5	0.5	0.2	0.1	-
C ₇ ?	-	0.1	0.4	0.6	0.2	0.4	-
2,3-DMP	0.1	1.4	1.3	1.2	0.5	0.6	-
3-AeP	-	0.6	0.7	0.8	0.2	0.4	-
C ₇ ?	-	-	0.2	0.2	-	0.1	-
3-MH	0.3	6.7	7.6	7.0	3.0	3.5	3.3
3-MH=	-	0.4	0.8	0.9	0.2	0.5	0.7
2-MH	0.2	5.3	5.8	5.1	2.3	2.5	2.3
2-MH=	-	-	0.3	0.4	-	0.3	0.2
C ₇ ?	-	-	0.1	0.2	-	-	-
n-Heptan	1.7	21.6	34.4	45.2	14.3	27.0	43.0
Toluol	44.5	28.1	19.2	14.3	38.5	30.0	20.0

Durchs. 1/h	500°C			525°C		
	1.0	1.5	2.0	1.0	1.5	2.0
Methan	3.6	1.9	1.4	5.5	3.8	2.8
Äthan	6.8	4.5	4.0	7.7	6.7	5.5
Propan	11.2	7.7	6.4	11.2	9.7	9.0
1-Butan	3.5	2.1	1.6	2.7	2.2	1.6
n-Butan	8.6	6.1	5.4	6.7	7.1	6.3
Butene	0.2	0.3	0.3	0.6	0.4	0.6
Neopentan	0.3	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
1-Pentan	4.5	3.2	2.7	2.0	2.3	2.0
2-MB-1=	0.2	0.4	0.3	-	0.2	0.2
2-Penten	0.2	0.4	0.4	-	0.2	0.3
n-Pentan	4.6	2.9	2.4	1.6	1.9	1.7
2-MB-2=	-	1.1	1.5	-	1.0	1.1
Benzol	3.1	1.8	1.2	5.1	3.6	2.9
2,2,3-TMB	-	0.5	1.2	-	-	0.2
C ₇ ?	0.3	1.0	1.5	-	0.3	0.7
C ₇ ?	0.4	1.1	1.6	-	0.4	0.8
C ₇ ?	-	0.1	0.4	-	-	-
3-MH	0.3	1.0	0.8	-	-	0.2
3-MH=	-	-	0.1	-	-	-
2-MH	0.2	0.6	0.6	-	-	0.1
n-Heptan	4.0	24.3	35.2	0.7	9.9	22.0
Toluol	47.9	38.5	30.8	56.0	50.2	43.0

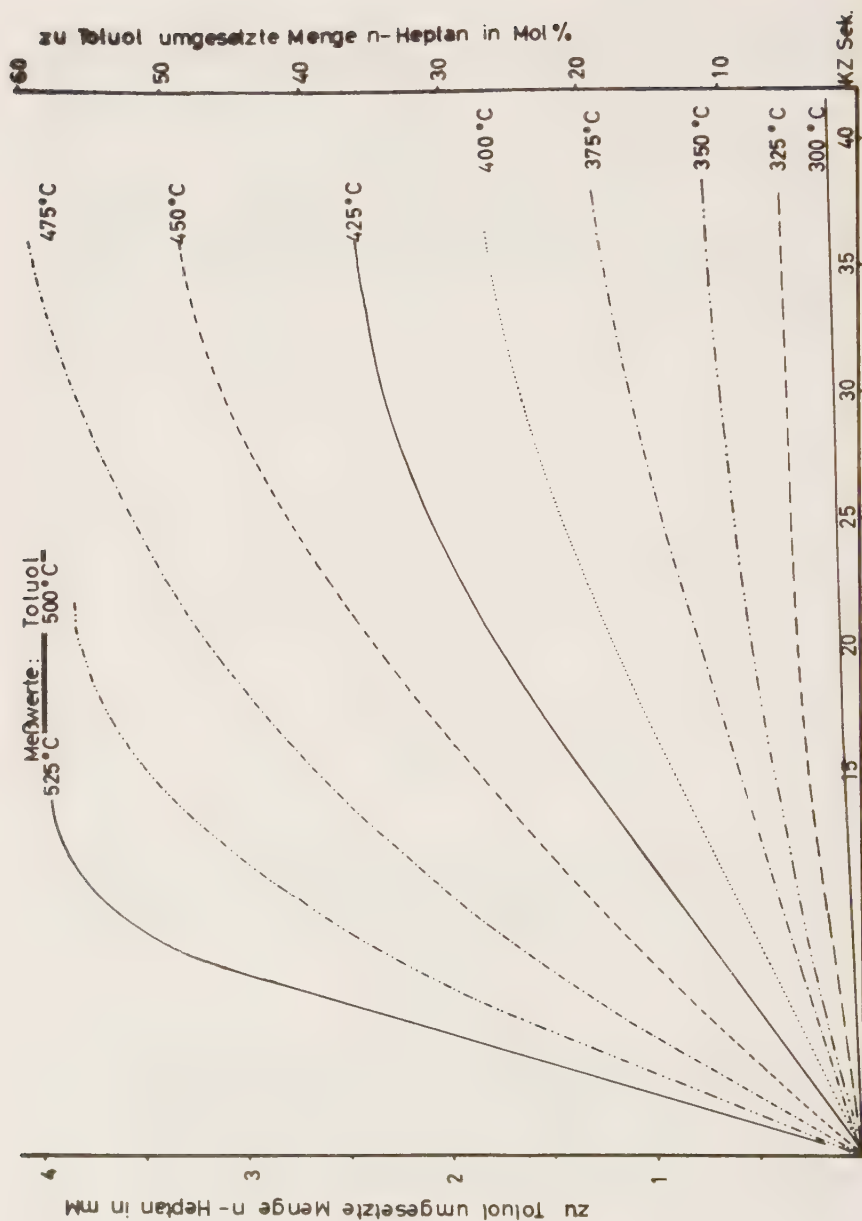
5.2 Graphische Darstellung der Meßwerte nach Reaktionstypen:

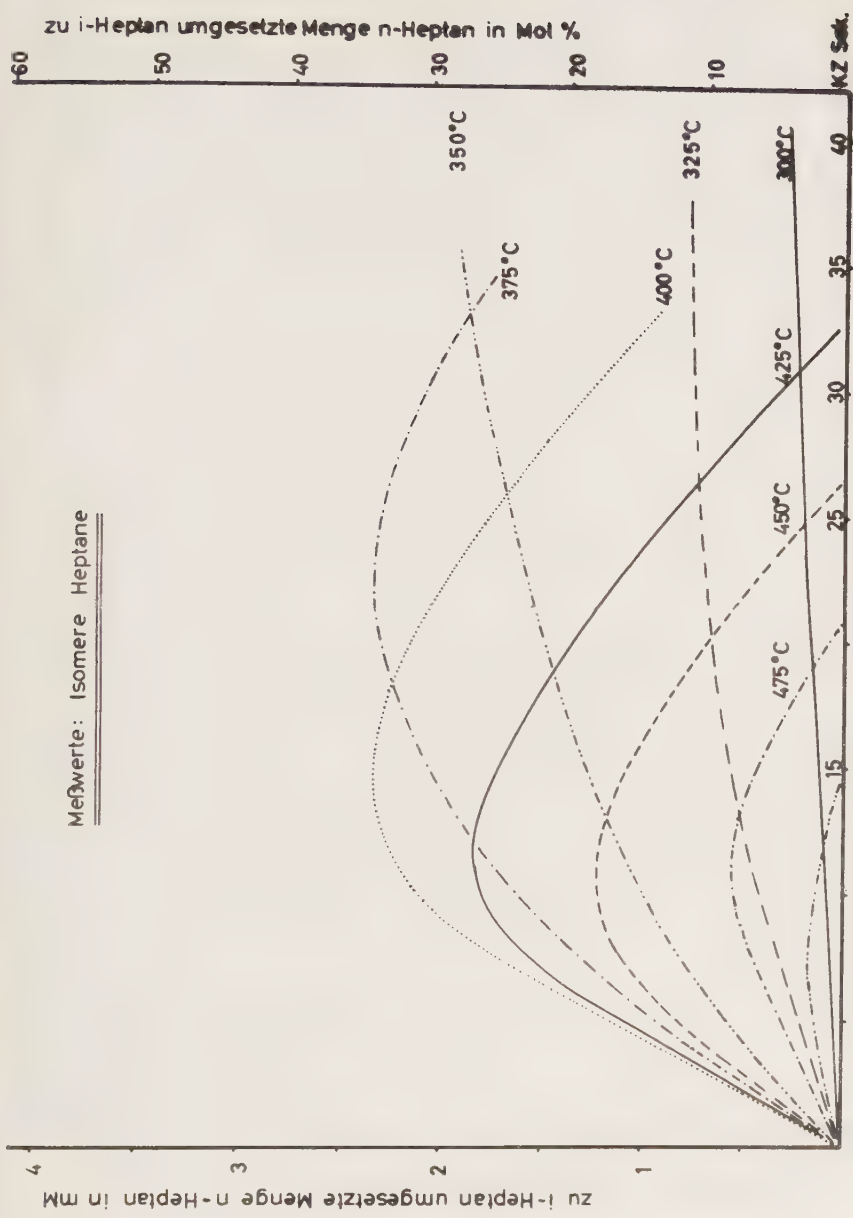
Zur weiteren Auswertung werden die anfallenden Verbindungen in vier Gruppen eingeteilt: nicht umgesetztes n-Heptan,
isomere Heptane,
Toluol,
Crackprodukte.

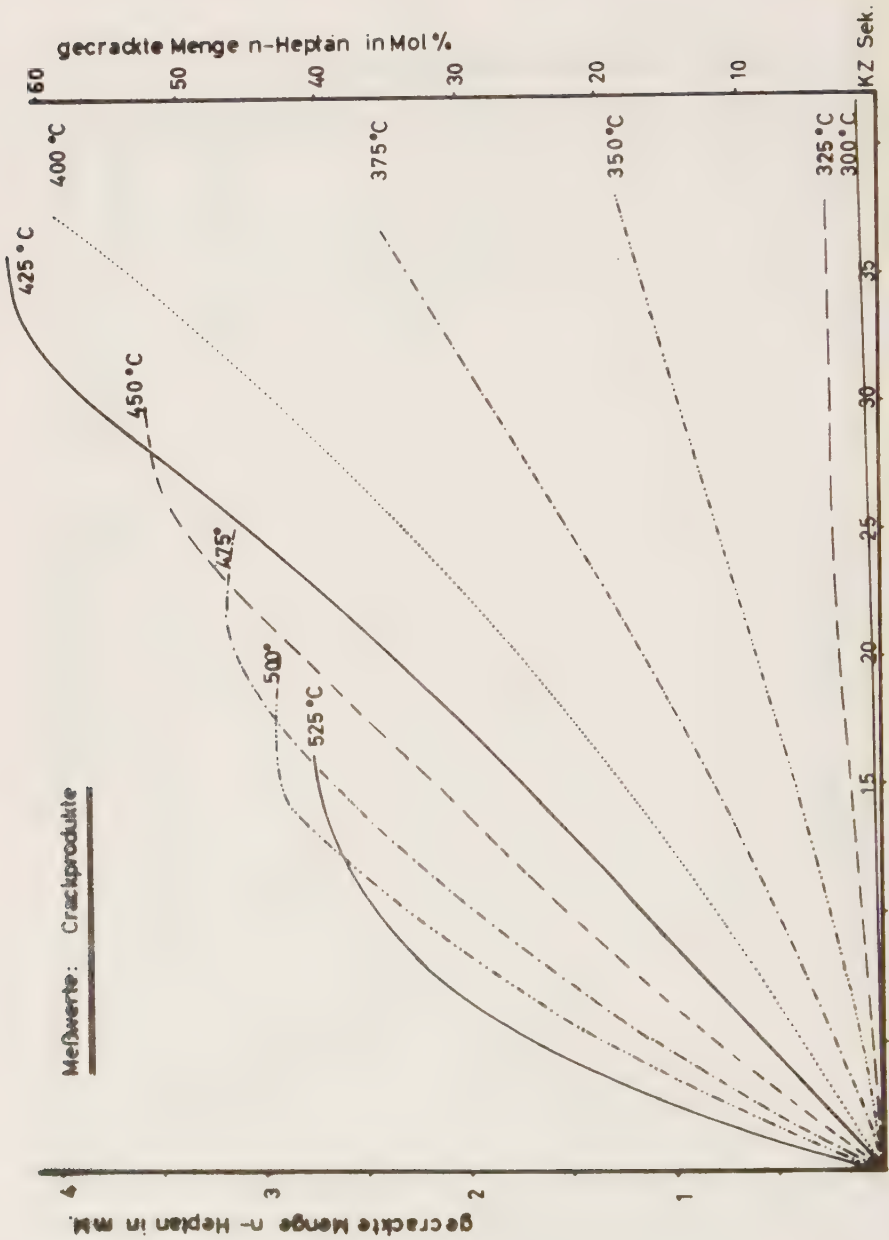
Zu den Crackprodukten werden alle Verbindungen mit weniger als sieben Kohlenstoffatomen, sowie alle Olefine gerechnet. Die nicht identifizierten C₇-Kohlenwasserstoffe wurden bei den weiteren Betrachtungen ebenfalls den Crackprodukten zugeschlagen. Die Crackprodukte werden jeweils auf n-Heptan umgerechnet und als g. bzw. Gew.% umgesetztes n-Heptan ausgedrückt. Diese

Darstellung erweist sich für die weiteren Betrachtungen als die Günstigste. Anschließend werden alle Werte unter Berücksichtigung des Trägergasgehaltes in mg Kohlenstoff/l umgerechnet. Bei diesem Schritt erweist sich die alleinige Berücksichtigung des Kohlenstoffs wieder als besonders nützlich.

An Stelle weiterer Tabellen wird die graphische Darstellung der Meßergebnisse bevorzugt. Es wird die Konzentration (Millimolen KW) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für die einzelnen Temperaturen wiedergegeben. Die mittlere Abweichung von den Kurven beträgt etwa 5 %.



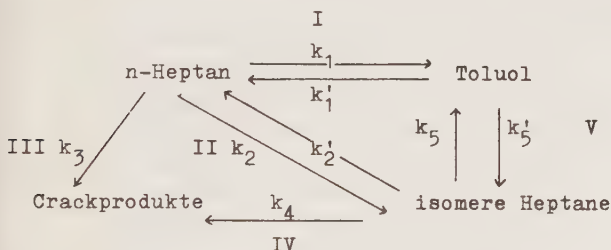




6 Auswertung der Meßergebnisse:

6 1 Reaktionsschema:

Für die Auswertung der Ergebnisse wird das Reaktionsschema von McHenry (Lit.8) modifiziert. An die Stelle der Methylhexane treten alle C_7 - Isomeren. Deren Einzelverteilung bleibt unberücksichtigt. Die Crackreaktion und die Toluolbildung werden jeweils in zwei Reaktionen aufgeteilt, je nachdem ob sie von n-Heptan, oder von i-Heptan ausgehen. Bei den Isomeren können allerdings nur die beiden Methylhexane nach Reaktion V zu Toluol weiterreagieren.



6 2 Reaktion I : Dehydroaromatisierung von n-Heptan zu Toluol.

Die Zusammenfassung dieser Reaktion zu einem Schritt wird als zulässig angesehen, da unter den Reaktionsprodukten nie Methylcyclohexan gefunden wurde. Hettinger (Lit.2) gibt auf Grund seiner Versuche Geschwindigkeitskonstanten für die Dehydrierung von Methylcyclohexan zu Toluol an, die 200 mal größer sind, als die der Dehydrocyclisierungsreaktion von n-Heptan.

Nach Daten von Rossini (Lit.17) lassen sich die Gleichgewichtskonstanten unter Reaktionsbedingungen ausrechnen:

$$K_{xTol} = \frac{x_{Tol} \cdot x_{H_2}^4}{x_{nC_7}}$$

$T^{\circ}\text{C}$	$K_{x\text{Tol}}$	Gleichgewichtsgehalte in Mol% Toluol
300	$2.40 \cdot 10^0$	83.5
325	$2.35 \cdot 10^1$	97.8
350	$1.66 \cdot 10^2$	99.9
375	$1.10 \cdot 10^3$	99.9
400	$6.31 \cdot 10^3$	99.9
425	$3.02 \cdot 10^4$	100.0
450	$6.92 \cdot 10^4$	100.0
523	$8.14 \cdot 10^6$	100.0

Das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion I liegt unter Reaktionsbedingungen weit auf der Seite des Toluols.

Aus der Größe von $K_{x\text{Tol}}$ ergibt sich ferner, daß die Rückreaktion, d.h. die Bildung von n-Heptan aus Toluol ab 325°C in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Bei 300°C ist die Toluolbildung nur 2.4 mal schneller als die Rückreaktion, so daß es unter Umständen besser ist, diese beim Ansatz von Geschwindigkeitsgleichungen zu berücksichtigen.

6 3 Reaktion II : Isomerisation von n-Heptan zu isomeren Heptanen.

Trotz Einzelbestimmung fast aller Heptanisomeren erlauben die vorliegenden Meßergebnisse keine Aussage über die Bildungsweise einzelner Isomeren. Man kann annehmen, daß sich zunächst die Methylhexane bilden und aus diesen dann die weiteren Isomeren. Die Einzelschritte werden sicher alle nach der gleichen Reaktionsordnung ablaufen. In einer Reaktionsfolge darf man dann die Folgeprodukte dem zuerst gebildeten zuschlagen, wenn nur der erste Schritt betrachtet werden soll. Sieht man die Bildung von 2-Methylhexan und 3-Methylhexan, eventuell sogar weiterer Isomere aus n-Heptan als Parallelreaktionen an, ist es möglich, diese zu einer gemeinsamen Reaktion zu summieren. Daraus folgt, daß es zulässig sein muß, die Isomerisierungsreaktion als einen Schritt von n-Heptan zu i-Heptan zu betrachten.

Für die Lage des Gleichgewichtes ergibt sich nach Rossini (Lit.17):

Zunächst wird die Lage des Simultangleichgewichts, bestehend aus 8 Isomeren und n-Heptan, ausgerechnet. Aus den Einzelkonstanten ergibt sich als Summe K_{xi} .

$T^{\circ}C$	K_{xi}	$K_{xi} = \frac{X_i C_7}{X_n C_7}$		
300	10.66	Die Gleichgewichtszusammensetzung beträgt:		
325	9.95			
350	9.27			
375	8.65			
400	8.14			
425	7.62	300°C 92 Mol% i-Heptan		
450	7.20			
475	6.80			
500	6.46			
525	6.18			

Beim Aufstellen der Geschwindigkeitsgleichungen erweist es sich als zweckmäßig, die Rückreaktion von i-Heptan zu n-Heptan zu berücksichtigen, obwohl die Hinreaktion zwischen 6 und 10 mal schneller ist.

6.4 Reaktion III : Bildung von Crackprodukten aus n-Heptan.

Diese Reaktion erfordert eine Reihe von Näherungsannahmen. Wie schon bei der Darstellung der Meßergebnisse angegeben, werden die Produkte alle als direkt aus n-Heptan gebildet betrachtet. Beispielsweise ergibt ein Mol n-Heptan 1 Mol C_3 + 1 Mol C_4 , oder 1 Mol C_3 + 2 Mole C_2 . Die Bildung der einzelnen Produkte wird als Parallelreaktionen aufgefaßt.

Die Crackreaktion verbraucht H_2 und ist damit von dessen Gehalt abhängig. Wegen des großen Überschusses an H_2 wird dessen Konzentration in erster Näherung als konstant angesehen. Das ist als zulässig zu betrachten, da die Dehydroaromatisierung pro Mol verbrauchtes n-Heptan vier Mole H_2 frei macht, die Crackreaktion bei Bildung von zwei Bruchstücken nur 1 Mol H_2

benötigt. Diese Annahme ermöglicht es, beim Ansatz von Geschwindigkeitsgleichungen die H_2 -Konzentration unberücksichtigt zu lassen. Das führt zu einer reinen Abhängigkeit der Reaktion vom n-Heptangehalt. Die Bildung der Crackprodukte wird nicht als Gleichgewichtsreaktion betrachtet. Fände Rückreaktion statt, ist nicht einzusehen, warum sich aus größeren Bruchstücken nicht C_8 und C_9 -Kohlenwasserstoffe bilden könnten. Derartige Kohlenwasserstoffe wurden unter den Reaktionsprodukten nie gefunden.

6 5 Reaktion IV : Bildung von Crackprodukten aus i-Heptanen.

Für diese Reaktion gilt das Gleiche, wie für Reaktion III. Aus den vorliegenden Meßergebnissen läßt sich nicht entscheiden, welcher Anteil der Crackprodukte aus n-Heptan und welcher aus i-Heptan gebildet wird. Um trotzdem einige Aussagen zu ermöglichen, wird die Reaktion in erster Näherung als vernachlässigbar angesehen. Die Näherung wird um so besser sein, je niedriger der Gesamtumsatz und die Reaktionstemperatur sind. Die Auswertung der Meßergebnisse zeigt, daß zwischen 300° und 400°C diese Vereinfachungen zulässig sind.

6 6 Reaktion V : Dehydroaromatisierung von i-Heptanen zu Toluol.

Als Ausgangsprodukte einer direkten Umsetzung analog Reaktion I kommen nur 2-Methylhexan und 3-Methylhexan in Frage. Bei weiter verzweigten Isomeren ist ein Ringschluß zu Aromaten ohne weiteres nicht möglich. Wegen des Fehlens von Methylcyclohexan wird die Reaktion zu einem Schritt zusammengefaßt. Die Reaktion 2-Methylhexan zu Toluol wird als Va und die von 3-Methylhexan als V b bezeichnet.

Die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts (nach Daten von Rossini (Lit.17)) ergibt sich wie folgend:

2-Methylhexan - Toluol

°K	K_x
550	$1.26 \cdot 10^{-1}$
575	$1.45 \cdot 10^0$
600	$1.35 \cdot 10^1$
625	$1.07 \cdot 10^2$
650	$7.08 \cdot 10^2$
700	$2.24 \cdot 10^4$
800	$5.13 \cdot 10^6$

3-Methylhexan - Toluol

K_x
$1.38 \cdot 10^{-1}$
$1.58 \cdot 10^0$
$1.46 \cdot 10^1$
$1.18 \cdot 10^2$
$7.59 \cdot 10^2$
$2.19 \cdot 10^4$
$5.13 \cdot 10^6$

$$K_x = \frac{X_{\text{Tol}} \cdot X_{\text{H}_2}^4}{X_{\text{MH}}}$$

Die Gleichgewichtsgehalte betragen:

575°K	75.2 Mol% Toluol	76.8 Mol% Toluol
600°K	96.8 "	96.8 "
625°K	99.5 "	99.5 "
650°K	99.9 "	99.9 "
700°K	100.0 "	100.0 "

Es zeigt sich, daß die Lage des Gleichgewichts bei den beiden Methylhexanen nicht sehr verschieden ist, und unter Reaktionsbedingungen auf der Seite des Toluols liegt.

Die Größe der Gleichgewichtskonstanten besagt, daß die Toluolbildung bei 300°C nur 1.5 mal schneller erfolgt, als die Rückreaktion. D.h., unabhängig von den absoluten Größen der Geschwindigkeitskonstanten wird die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam erfolgen. Bei dieser Temperatur kann daher der Reaktionsschritt V näherungsweise vernachlässigt werden.

6 7 Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen - und Konstanten:

Von den Überlegungen zu den einzelnen Reaktionsschritten ausgehend, werden nachfolgende Geschwindigkeitsgleichungen formuliert (Definition der Konstanten siehe 6 1):

$$-\frac{d[nC_7]}{dt} = k_1[nC_7] + k_2[nC_7] + k_3[nC_7] - k'_1[Tol] - k'_2[iC_7]$$

$$\frac{d[Tol]}{dt} = k_1[nC_7] - k'_1[Tol]$$

$$\frac{d[iC_7]}{dt} = k_2[nC_7] - k'_2[iC_7]$$

$$\frac{d[Crack]}{dt} = k_3[nC_7]$$

Ferner gilt: $K_{xTol} = \frac{k_1}{k'_1} ; K_{xi} = \frac{k_2}{k'_2}$

Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten werden näherungsweise durch Bildung von Differenzenquotienten (kleine Zeitintervalle) aus den Konzentrations- Kontaktzeit-Diagrammen bestimmt. Bei der Berechnung zeigt sich, daß man keinen großen Fehler begeht, wenn man zunächst die Rückreaktion der Dehydroaromatisierung unberücksichtigt läßt und so das Gleichungssystem etwas vereinfacht. Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die Werte von k'_1 im Vergleich zu den anderen Konstanten klein. Bei 300°C ist die Toluolkonzentration so gering, daß die Rückreaktion ebenfalls vernachlässigbar ist.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

$T^{\circ}\text{C}$	k_1	k_2	k_2 extrp.	k_3	k'_1	k'_2
300	0.0011	0.0022	-	0.0007	0.00046	0.00021
325	0.0024	0.0063	-	0.0017	0.00010	0.00063
350	0.0048	0.0146	-	0.0046	0.00003	0.00158
375	0.0087	0.0306	-	0.0109	0.000008	0.00354
400	0.0161	0.0398	0.0621	0.0210	0.000003	0.00763
425	0.0290	0.0357	0.1200	0.0384	0.000001	0.01570
450	0.0450	-	-	-	0.0000007	-

Ab 400°C wachsen die Fehler bei der Bestimmung der Konstanten stark. Bei höheren Temperaturen als 425°C genügen die Meßwerte den angesetzten Gleichungen nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit. Das deutet daraufhin, daß die Näherungsannahmen (Vernachlässigung der Sekundärreaktionen von i-Heptan) mit steigender Temperatur schlechter werden. Deshalb wird die Berechnung der Konstanten nur bis 425°C ausgeführt. Ab 400°C werden k_2 -Werte aus der graphischen Darstellung der Arrhenius'schen Gleichung extrapoliert und zur Bestimmung von k'_2 verwendet.

Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen untereinander, zeigt sich, daß die Isomerisierung die schnellste Reaktion ist. Die Dehydroaromatisierung ist bis 350° schneller als die Crackreaktion, diese wird oberhalb 375° schneller als die Dehydroaromatisierung. Eine analoge Verteilung findet sich auch bei Hettinger (siehe S.9). Beim Vergleich der beiden Tabellen erhebt sich die Frage, ob die ermittelten Konstanten für die Dehydroaromatisierung nicht die Geschwindigkeit der Dehydrocyclisierung zu Methylcyclohexan wiedergeben. Nach Hettinger läuft die Dehydrierung von Methylcyclohexan 200 mal schneller als dessen Bildung. D.h. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Dehydrocyclisierung. Das würde auch mit den experimentellen Befunden, die die Abwesenheit von Methylcyclohexan ergeben haben, übereinstimmen. Eine exakte Aufklärung dürfte nach Versuchen unter gleichen Bedingungen mit Methylcyclohexan als Ausgangsprodukt möglich

sein. Setzt man Methylcyclohexan als Zwischenprodukt in das Reaktionsschema ein, verändert sich das zur Auswertung benutzte Schema in das von Krane (Lit.1) angegebene. Versuche, ob die eigenen Meßergebnisse bei 500°C dem von Krane gefundenen Gleichungen wenigstens näherungsweise genügen, zeigen, daß dies nicht der Fall ist. Das kann allerdings am Katalysator und den veränderten Reaktionsbedingungen liegen.

6 8 Arrheniussche Aktivierungsenergien der Reaktionen:

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionen wird die Arrheniussche Gleichung in der Form $k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ benutzt. Aus den Diagrammen ergeben sich die Aktivierungsenergien zu:

Reaktion I : Dehydroaromatisierung von Toluol zu n-Heptan	19.8 Kcal/Mol
Reaktion II: Isomerisation von n-Heptan zu isomeren Heptanen	24.5 Kcal/Mol
Rückreaktion	26.7 Kcal/Mol
Reaktion III: Crackreaktion von n-Heptan	26.0 Kcal/Mol

(Temperaturbereich der Bestimmung 300° - 400° C)

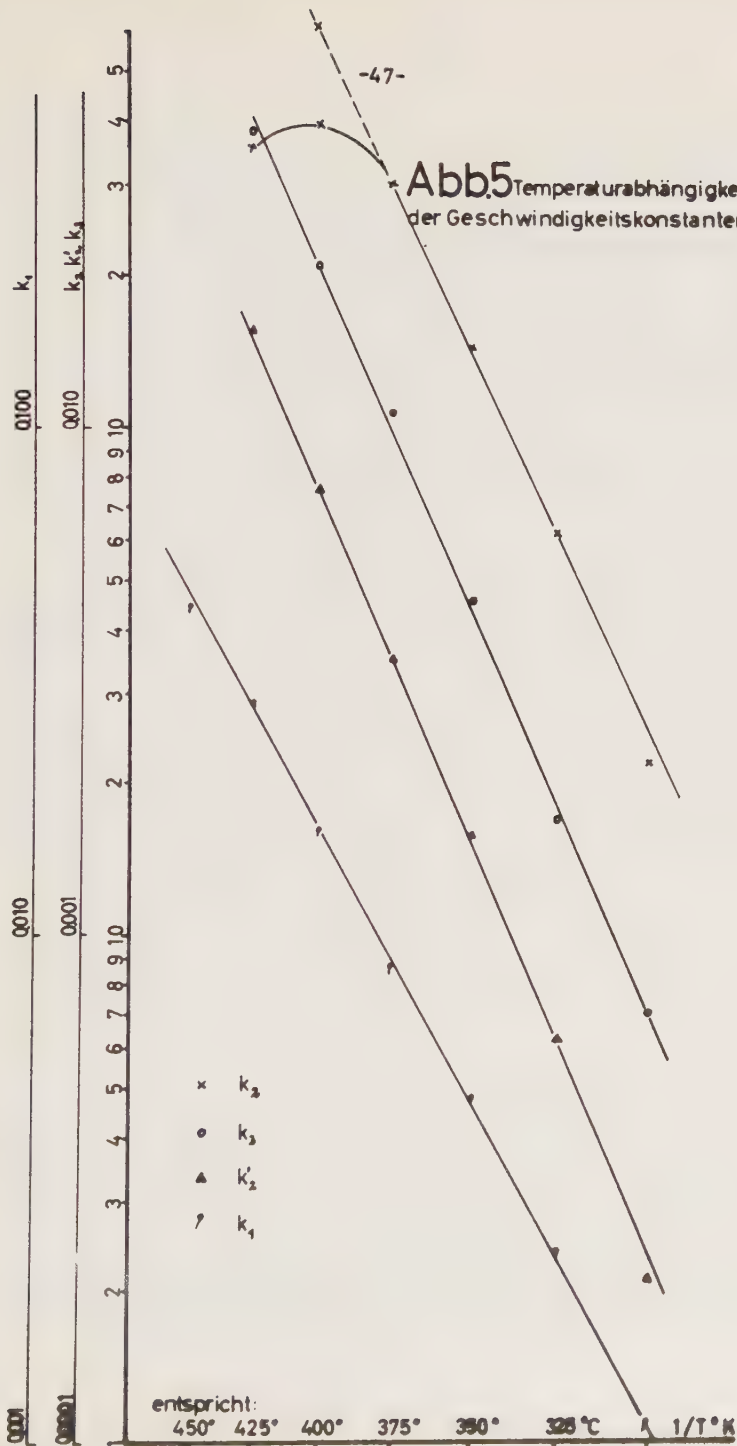
Beim Vergleich dieser Werte mit anders ermittelten, ist zu berücksichtigen, daß es sich um die "scheinbaren Aktivierungsenergien" handelt. Die wahren sind um den Betrag der Adsorptionswärmen höher, denn die Exponentialfunktion setzt sich aus zwei Faktoren $e^{-\frac{E_{\text{Ads}}}{RT}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ zusammen. Diese Erniedrigung der wahren Aktivierungsenergien um den Betrag der Adsorptionswärmen wird durch den Katalysator bewirkt. Die Adsorptionswärmen des Katalysators sind aber von dessen Zustand abhängig und im vorliegenden Fall nicht bekannt.

Aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Hettinger (Lit.2) lassen sich Werte für Aktivierungsenergien ausrechnen.

Diese betragen: (in Kcal/Mol; Temperaturbereich 470° - 500°C)

	Isomerisation	Crackprozesse	Dehydrocycl.
34 Atm.	11.4	28.1	56.2
14 Atm.	14.9	9.0	44.5

Es ist zu erwarten, daß druckabhängige Reaktionen, wie die Crackprozesse diese Abhängigkeit auch in der Aktivierungsenergie



wiederspiegeln. Anders ist es jedoch bei der Isomerisierung. Diese ist als unabhängig vom Druck zu betrachten, wenn man die Druckabhängigkeit von Sekundärreaktionen außer acht läßt. Sieht man die Unterschiede bei Hettinger als durch im Laufe der Versuche etwas veränderten Kontakt und durch Meßfehler bedingt an, ist die Abweichung zu dem eigenen Wert so nicht zu erklären. In beiden Fällen wird Pt auf γ - Al_2O_3 als Katalysator verwendet. Die angegebenen Gehalte sind: Hettinger, 0.6 Gew.-% Pt auf Al_2O_3 ; eigener Kontakt lt. Hersteller 0.639 Gew.-% Pt. Wahrscheinlich ist der Unterschied auf die Ermittlung bei verschiedenen Temperaturen zurückzuführen. Der eigene Wert ergibt sich aus vier Messungen zwischen 300°C und 375°C. Dem Wert von Hettinger liegen zwei Geschwindigkeitskonstanten bei 470°C und 500°C zu Grunde. Bestimmt man die Aktivierungsenergie der Isomerisierungsreaktion aus der Steigung der Kurve ($\lg k \rightarrow 1/T$, Abb.5) zwischen 375°C und 425°C, so ergeben die eigenen Meßwerte ebenfalls eine niedrigere Aktivierungsenergie.

Außerdem können sich nach Wicke (Lit.13) stofflich identische Kontakte infolge unterschiedlichen Porengefüges bestimmten Reaktionen gegenüber grundsätzlich verschieden verhalten. Dieser Unterschied kann sich bei der Aktivität, der Temperaturabhängigkeit, der Reaktionsordnung und der Selektivität bemerkbar machen. Da die Arbeit von Hettinger keine Angaben über Oberfläche und Poren des verwendeten Katalysators enthält, kann die Abweichung der Werte der Aktivierungsenergien, trotz stofflich identischen Katalysators, auf Unterschiede im Porengefüge zurückzuführen sein.

6.9 Temperaturabhängigkeit der Reaktionen:

In Abb. 6 ist die Temperaturabhängigkeit der Einzelreaktionen (Dehydroaromatisierung, Isomerisierung, Crackreaktion) und des Gesamtumsatzes an n-Heptan dargestellt. Die Aufenthaltszeit im Reaktionsraum (KZ) beträgt 10 Sekunden.

Zwischen 300°C und 400°C entspricht der Kurvenverlauf von Einzelreaktionen und Gesamtumsatz der Arrheniusschen Funktion;

die Umsatzzunahme/Grad steigt mit der Temperatur an. In diesem Bereich erweist sich auch das aufgestellte Reaktionsschema als gültig.

Oberhalb 400°C steigen die Anteile an Dehydroaromatisierungs- und Crackreaktion weiter, während der Anteil an Isomerisierungsreaktion geringer wird. Das Maximum der Isomerisierung liegt bei 400°C. Es sieht zunächst nicht so aus, als sei die Verringerung des Isomergehaltes mit steigender Temperatur auf Weiterreaktion von i-Heptan zu Crackprodukten und Toluol zurückzuführen, denn die Gesamtumsatzzunahme/Grad zeigt bei 400°C einen deutlichen Abfall. Auftretende Sekundärreaktionen sollten die Abnahme an n-Heptan unbeeinflusst lassen. Scheinbar bildet sich oberhalb 400°C aus i-Heptan wieder n-Heptan.

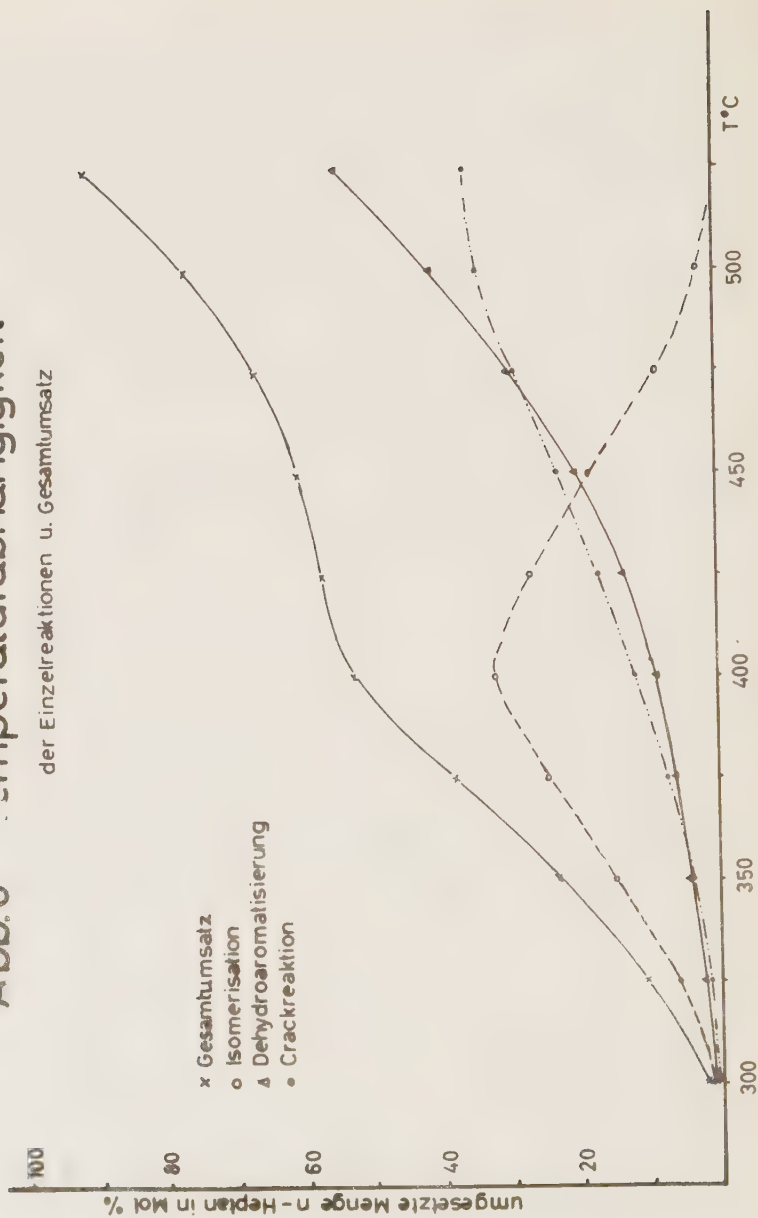
Ein Abb. 6 analoges Diagramm befindet sich in der Veröffentlichung von Heinemann und Mills (Lit. 6). Das Maximum der Isomerisierung liegt unter den veränderten Reaktionsbedingungen (21 Atm. Druck; LHSV = 3 ; Molverh. H_2 : KW = 4) bei 470°C. Die Zusammensetzung der Gemische (Gehalt an n-Heptan und i-Heptan) ist sehr ähnlich. Oberhalb 470°C sinkt die Abnahmegeschwindigkeit von n-Heptan ebenfalls ab. Eine Erklärung für diese Erscheinung geben die Autoren nicht.

Es wurde nun versucht, die Lage des thermodynamischen Simultangleichgewichts zu berechnen. Dabei treten erhebliche Schwierigkeiten auf, da Methylcyclohexan als Zwischenprodukt der Dehydroaromatisierung zu berücksichtigen ist. Ferner kann man nicht mit i-Heptan als Summe rechnen, sondern muß die Einzelverteilung der Isomeren berücksichtigen, da bei den Methylhexanen die Möglichkeit des Ringschlusses zu Methylcyclohexan gegeben ist. Völlig offen ist, wie man die Crackreaktionen in diesem Gleichgewicht behandeln soll. Eine völlige Vernachlässigung ist nicht möglich, da die Dehydroaromatisierung als nicht volumenbeständige Reaktion die Berücksichtigung von Inertgasanteilen verlangt. Als solche könnte man die Crackprodukte unter Umständen betrachten. Das setzt aber die Annahme eines festen Gehaltes voraus und ist bestimmt eine sehr grobe Näherung.

Da über die genaue Lage des thermodynamischen Simultangleichgewichts keine genauen Aussagen möglich sind, wird versucht, über die berechenbaren Einzelgleichgewichte zu Aussagen über den

Abb. 6 Temperaturabhängigkeit

der Einzelreaktionen u. Gesamtumsatz



möglichen Reaktionsablauf zu gelangen. Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $n\text{-Heptan} \rightleftharpoons i\text{-Heptan}$ beträgt 8 bei 400°C und ca. 6 bei 500°C. Das heißt, daß die Bildung von Isomeren in diesem Temperaturbereich 6 bis 8 mal schneller ist, als die Rückreaktion zu $n\text{-Heptan}$. Die Lage des Einzelgleichgewichts ist ca. 90 Mol% $i\text{-Heptan}$ und 10 Mol% $n\text{-Heptan}$. Die Reaktion ist, wie Abb. 6 zeigt, vom Einzelgleichgewicht noch weit entfernt. Auf Grund der Thermodynamik besteht keine Ursache für eine Rückbildung von $n\text{-Heptan}$ aus $i\text{-Heptan}$.

Betrachtet man den Verlauf der Gesamtumsatzkurve, so deutet dieser auf einen Wechsel des Reaktionsmechanismus bei 400°C hin. Im unteren Temperaturbereich ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur so groß, daß durch Diffusion stets genügend Ausgangsmaterial auch in die Mikroporen gelangen kann. An der gesamten Oberfläche des Katalysators, soweit geeignet, findet Reaktion statt. Die Kontaktausnutzung kann als 100 %ig angesehen werden. Gemessen wird die echte Reaktionsgeschwindigkeit und deren Abhängigkeit von der Temperatur. Oberhalb von 400°C wird die echte Reaktionsgeschwindigkeit an der Katalysatoroberfläche so groß, daß Transporterscheinungen, d.h. die Diffusion in den Kontakt geschwindigkeitsbestimmend werden. Bei nicht raumbeständigen Reaktionen überlagert sich der Diffusion noch eine hydrodynamische Porenströmung, die bei Volumenvermehrung aus dem Inneren des Katalysators heraus gerichtet ist. Die Geschwindigkeit des Stofftransportes ist nicht groß genug, um ständig die ganze Oberfläche des Kontaktes mit Ausgangssubstanz zu versorgen. Die Kontaktausnutzung sinkt ab. Der meßbare Reaktionsgeschwindigkeitszuwachs wird kleiner, da die Temperaturabhängigkeit der Transporterscheinungen nicht mit der der Reaktionsgeschwindigkeit identisch ist. Die geringere Steigerung mit der Temperatur führt zu einer scheinbaren Erniedrigung der Aktivierungsenergie. Wicke und Brötz (Lit.14) haben das an zwei Modellreaktionen experimentell überprüft und quantitativ erfaßt.

Legt man diese Vorstellungen der Verringerung der Abnahmegeschwindigkeit von $n\text{-Heptan}$ oberhalb 400°C zu Grunde, müssen alle drei Reaktionen, die Dehydroaromatisierung, die Isomerisierung und die Crackreaktion langsamer mit der Temperatur wachsen. Die geringeren Zuwachsraten an Toluol und Crackprodukten werden je-

doch durch Bildung dieser Stoffe aus i-Heptan kompensiert, da der Abtransport von i-Heptan von der Katalysatoroberfläche nicht schnell genug erfolgt. Es sieht scheinbar so aus, als ob die Isomerisierungsreaktion rückläufig sei, in Wirklichkeit ist die Steigerung der meßbaren Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ober 400°C bei allen drei Reaktionen zunächst geringer als zwischen 300°C und 400°C. Der vergrößerte Anteil an Sekundärreaktionen, im aufgestellten Schema als Reaktionen IV und V bezeichnet, führt auch dazu, daß die Meßwerte dem weiter vereinfachten, zum Rechnen benutzten Modell über 400°C nicht mehr genügen.

Oberhalb 450°C steigt der Gesamtumsatz mit der Temperatur wieder stärker. Das ist auf den wachsenden Anteil der Dehydroaromatisierungsreaktion zurückzuführen. Das Trägermaterial des Katalysators wirkt überwiegend auf die Isomerisation und die Crackreaktion ein. Die Dehydroaromatisierung zu Toluol erfolgt jedoch bevorzugt am Platin. Da es bei der Herstellung des Katalysators nachträglich auf den Träger aufgebracht wird, befindet sich dieses fast ausschließlich an der Oberfläche der Makroporen. Dort macht sich der Diffusionseinfluß nicht so stark bemerkbar, so-daß sich oberhalb 450°C die Gesamtumsatzkurve dem Verlauf einer Arrheniusfunktion wieder annähert.

7 Zusammenfassung:

Vorliegende Versuche zeigen, daß eine quantitative Analyse eines Vielkomponentengemisches, wie es beim Reformieren von Kohlenwasserstoffen anfällt, ohne Trennung in kondensierbare und gasförmige Bestandteile möglich ist. Durch Anwendung der gaschromatographischen Arbeitsmethode erfolgt eine weitgehende Auftrennung in Einzelsubstanzen, die jeweils quantitativ erfaßt werden können. Die erreichte Analysengenauigkeit ist auch für Detailuntersuchungen ausreichend.

Zweckmäßig wäre es, für weitere Versuche an Stelle des Druckes in der automatischen Integrationsanlage einen Lochstreifen-geber anzuschließen, um das umfangreiche Zahlenmaterial der quantitativen Analysen zusammen mit einer entsprechenden Programmierung direkt einer Rechenanlage zuführen zu können. Das Verhältnis von Meßzeit zu Auswertzeit von 1 : 4 bei Gebrauch einer Handrechenmaschine ließe sich dadurch günstiger gestalten.

Es wurden Reformierversuche an einem Pt-haltigen Katalysator unter Normaldruck mit n-Heptan als Ausgangssubstanz ausgeführt. Durch Variation der Aufenthaltszeit im Reaktionsraum und der Reaktionstemperatur zwischen 300°C und 525°C wurde die Abhängigkeit der gebildeten Reaktionsprodukte von diesen Größen ermittelt. Es wurde in Anlehnung an die Literatur ein vereinfachtes Reaktionsschema aufgestellt und dessen Gültigkeit im Bereich von 300°C bis 400°C experimentell bestätigt. Für drei Einzelreaktionen, Dehydroaromatisierung, Isomerisierung und Crackreaktion wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt. Aus deren Temperaturabhängigkeit konnte die Arrheniusche Aktivierungsenergie errechnet werden.

Weitere Reformierversuche mit Methylcyclohexan und i-Heptanen als Ausgangssubstanzen werden sicher weitergehende Aussagen, insbesondere über die Bildung der einzelnen i-Heptane ermöglichen. Die Berechnungen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann dann auch auf die Reaktion IV und V, die Bildung von Crackprodukten und Toluol aus i-Heptanen ausgedehnt werden. Diese mußten im Rahmen der vorliegenden Arbeit näherungsweise vernachlässigt werden.

Die Temperaturabhängigkeit des Gesamtumsatzes von n-Heptan zeigt zwei verschiedene Bereiche, der Übergang erfolgt bei 400°C.

Unterhalb 400°C gilt die Arrheniussche Beziehung. Die echte Reaktionsgeschwindigkeit am Katalysator ist meßbar. Oberhalb dieser Temperatur sind wahrscheinlich die Transporterscheinungen reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend. Der Diffusion in den Kontakt überlagert sich wegen der volumenvermehrenden Reaktionen eine, aus dem Katalysator herausführende hydrodynamische Porenströmung. Eine quantitative Erfassung der Diffusionskinetik am Katalysator ist sicher von grundsätzlichem Interesse, da die technischen Reformierprozesse zwischen 450°C und 550°C durchgeführt werden. Dafür sind aber weitere umfangreiche Messungen und eine andere Kontaktanordnung notwendig. In diesem Rahmen könnte auch der Einfluß des Druckes auf die Einzelreaktionen und die Diffusionskinetik untersucht werden. Die für die vorliegenden Messungen benutzte Apparatur ist jedoch für Versuche mit erhöhtem Druck ungeeignet und müßte dann durch eine Anlage aus Stahl ersetzt werden.

8 Verzeichnis der verwendeten Literatur:

1. H.G. Krane und Mitarbeiter; Proceedings 5. World Petroleum Congress 1959, Section III, Paper 4.
2. W.P. Hettinger Jr., C.D. Keith und Mitarbeiter ; Ind. Eng. Chem. 47 ; 719 (1955).
3. Dobres und Mitarbeiter; nicht publizierte Resultate, die von der Socony Mobil Oil erarbeitet wurden; s.a. Emmett, Catalysis Vol. VI S. 522 ; Reinhold NY 1958.
4. E.S. Greensfelder, R.C. Archibald, D. Fuller ; Chem. Eng. Progress 43 ; 561 (Okt. 1947).
5. V. Haensel, G. Donaldson ; Ind. Eng.Chem. 43 ; 2102 (1951).
6. H. Heinemann, G.A. Mills und Mitarbeiter ; Ind. Eng. Chem. 45 ; 130 (1953).
7. F.G. Ciapetta, J.B. Hunter ; Ind. Eng. Chem. 45 ; 147 (1953).
8. McHenry und Mitarbeiter; Proceedings Intern. Catalyse Congress Paris 1960, Section II S. 2295 .
9. R.C. Pitkethly, H. Steiner ; Trans. Faraday Soc. 35 ; 975 (1939).
10. A. Grosse, J. Morell ; Ind. Eng. Chem. 32 ; 528 (1940).
11. H. Taylor, H. Fehrer ; J. Am. Chem. Soc. 63 ; 1185, 1129, 1387 (1941).
12. G. Kim, K.A. Krieger ; Preprint intern. Catalyse Congress Paris 1960 ; Section II, Nr. 28.
13. E. Wicke ; Z. Elektrochemie 60 ; 774 (1956).
14. E. Wicke, W. Brötz ; Chemie Ing. Techn. 21 ; 219 (1949).
15. J.N. Pattison ; Ind. Eng. Chem. 43 ; 1444 (1951).
16. G. Sternagel ; Diplomarbeit angefertigt im Inst. Phys. Chemie der Universität Frankfurt, 1961.

17. F.D. Rossini ; Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds ; Carnegie Press, Pittsburgh 1953 .
18. P.H. Emmett ; Catalysis Vol. VI, Reinhold NY 1958.
19. B.T. Brooks, St. Kurts, C. Boord, L. Schmerling; Chemistry of petroleum hydrocarbons, Reinhold NY 1955.
20. S.W. Benson ; Foundation of Chemical Kinetics, Mc Graw Hill NY 1960.
21. K. Laidler ; Chemical Kinetics, Mc Graw Hill NY 1950.
22. Noebels ; Gaschromatography 1959, Academic Press 1961.
23. N. Brenner ; Gaschromatography 1961, Academic Press 1962.
24. Polgar und Mitarbeiter ; Anal. Chem. 34 ; 1226 (1962).
25. I. Halász, C. Horvath ; Nature 197 ; Nr. 4862 S. 71 (1963).
26. R. Kaiser ; Gaschromatographie in der Gasphase, Bibl. Anstalt Mannheim 1962.
27. E. Bayer ; Gaschromatographie, Springer 1962
28. I. Halász, E. Heine ; Nature 194 ; Nr. 4832 S. 971 (1962).
29. Engelhardt ; Dechema Monographien Band 43 , S. 257, Verlag Chemie, Weinheim 1960.
30. I. Halász ; Proceedings 3. Gaschromatography Symposium Edinburgh 1960 , S. 104 ; Butherworth 1960.
31. Janák; Chem. Listy 47 ; 464 (1953) und später.

9 Lebenslauf:

Am 26. März 1933 wurde ich als Sohn des Obersteuerinspektors Gerhard Sternagel und seiner Ehefrau Johanna in Brieg in Schlesien geboren. Die Grundschule und später das Gymnasium besuchte ich in Breslau. Im Januar 1945 verließen meine Mutter, mein Bruder und ich die Stadt. Mein Vater mußte zurückbleiben und ist als Volksturmangehöriger am 4. April 1945 in Breslau gefallen. Durch den Zusammenbruch wurde die Familie nach Mitteldeutschland verschlagen. Von 1946 an besuchte ich als Heimschüler die den Franckeschen Stiftungen in Halle/S. angeschlossene Oberschule. Dort legte ich im Sommer 1951 meine Reifeprüfung ab. Nach einem Jahr praktischer Arbeit in der Industrie übersiedelte ich nach Frankfurt am Main und begann im Wintersemester 1952/53 das Chemiestudium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität. Im März 1961 bestand ich die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Meine Diplomarbeit wurde von Herrn Prof. R. Klar angeleitet. Im Anschluß daran begann ich unter der Leitung von Herrn Doz. Dr. I. Halász vorliegende Dissertation.

Seit Sommer 1961 bin ich mit Fräulein Hildegard Desch verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren P. Royen, K. Gleu, Th. Wieland, H. Hartmann, M. Czerny, R. Klar und Dr. I. Halász.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Dr. István Halász danke ich für die wertvollen Anregungen und die großzügige Unterstützung, die er mir während der Arbeit zukommen ließ.

Herrn Prof. H. Hartmann danke ich besonders dafür, daß die Arbeit in Räumen und mit Geräten des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt ausgeführt werden konnte.

Dem Verband der Chemischen Industrie möchte ich an dieser Stelle nochmals dafür danken, daß er mir durch Gewährung eines Stipendiums die Möglichkeit zur Anfertigung vorliegender Arbeit gegeben hat.

Herrn cand. phys. Klaus Grooß danke ich für die Bestimmung der spezifischen Oberflächen und Porenvolumina des Katalysators.



